

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002)

PCT

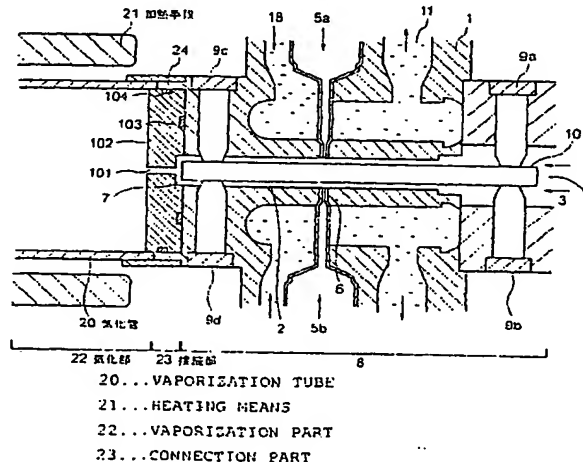
(10) 国際公開番号
WO 02/058141 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 23/31 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00330 (72) 発明者: 都田 昌之 (TODA, Masayuki) [JP/JP]; 〒992-0026 山形県 米沢市 東 2 丁目 7 の 1 3 9 Yamagata (JP).
(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
(26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 楠原 昌樹 (KUSUHARA, Masaki) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都 中央区 日本橋室町 4 丁目 2 番 1 6 号 株式会社渡邊商行内 Tokyo (JP). 梅田 優 (UMEDA, Masaru) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都 中央区 日本橋室町 4 丁目 2 番 1 6 号 株式会社渡邊商行内 Tokyo (JP). 深川 満 (FUKAGAWA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都 中央区 日本橋室町 4 丁目 2 番 1 6 号 株式会社ワコム電創内 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ:
特願 2001-010827 2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001) JP
特願 2001-392833 2001 年 11 月 18 日 (18.11.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社渡邊商行 (KABUSHIKI KAISHA WATANABE SHOKO) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都 中央区 日本橋室町 4 丁目 2 番 1 6 号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 福森 久夫 (FUKUMORI, Hisao); 〒102-0074 東京都 千代田区 九段南 4 丁目 5 番 1 1 号 富士ビル 2 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CARBURETOR, VARIOUS TYPES OF DEVICES USING THE CARBURETOR, AND METHOD OF VAPORIZATION

(54) 発明の名称: 気化器及びそれを用いた各種装置並びに気化方法



(57) Abstract: A carburetor usable for long period without causing a clogging and capable of stably feeding raw material to a reaction part, comprising a diffusion part (8) having a gas passage (2) formed inside a diffusion part body (1), a gas inlet (4) for leading pressurized carrier gas (3) into the gas passage (2), a means (6) for feeding raw material solution (5) into the carrier gas passing through the gas passage (2), a gas outlet (7) for feeding the carrier gas including the diffused raw material solution (5) to a vaporization part (22), and a means (18) for cooling the carrier gas flowing through the inside of the gas passage (2), and a radiation part (8), a heater (21) for heating the vaporization tube (20), a vaporization part (22) for heating and vaporizing the carrier gas having raw material solution distributed therein, and a small hole (101) provided on the outside of the gas outlet (7).

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能な気化器を提供すること。

分散部本体 1 の内部に形成されたガス通路 2 と、ガス通路 2 に加圧されたキャリアガス 3 を導入するガス導入口 4 と、ガス通路 2 を通過するキャリアガスに原料溶液 5 を供給するための手段 6 と、分散された原料溶液 5 を含むキャリアガスを気化部 22 に送るためのガス出口 7 と、ガス通路 2 内を流れるを冷却する手段 18 と、を有する分散部 8 と、装置の反応部と分散部 8 のガス出口 7 に接続された気化管 20 と、気化管 20 を加熱するヒータ 21 と、を有し、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱・気化させる気化部 22 と、を有し、ガス出口 7 の外側に細孔 101 を有する輻射防止部 102 を設けてある。

明 細 書

気化器及びそれを用いた各種装置並びに気化方法

技術分野

本発明は、例えばMOCVDなどの成膜装置に好適に用いられる気化器及びの気化方法並びに成膜装置その他の各種装置に関する。

背景技術

DRAMの開発において問題となるのは、微細化にともなう記憶キャパシタンスである。ソフトエラーなどの点からはキャパシタンスは前の世代と同程度が要求されるため何らかの対策を必要としている。この対策として1Mまでのセル構造はプレーナ構造であったものが、4Mからスタック構造、トレンチ構造と称される立体構造が取り入れられ、キャパシタ面積の増加を図ってきた。また誘電膜も基板Siの熱酸化膜からポリSi上で熱酸化膜とCVD窒化膜を積層する膜（この積層された膜を一般にON膜という。）が採用された。16MDRAMでは、さらに容量に寄与する面積を増加させるため、スタック型では側面を利用する立体型、プレートの裏面も利用するフィン型などが取り入れられた。

しかし、このような立体構造ではプロセスの複雑化による工程数の増加ならびに段差の増大による歩留りの低下が問題視され、256Mビット以降の実現は困難であるとされている。そのため現在のDRAMの構造を変えずに更に集積度を増加させるための1つの道として、キャパシタンスの誘電体は高い誘電率のものに切り替えていく方法が考え出された。そして、誘電率の高い誘電体薄膜として Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 HfO_2 などが高誘電率単金属常誘電体酸化物の薄膜がまず注目された。それぞれの比誘電率は Ta_2O_5 が28、 Y_2O_3 が16、 HfO_2 が24程度であり、 SiO_2 の4～7倍である。

しかし256MDRAM以降での適用には、立体キャパシタ構造が必要であ

る。これらの酸化物よりさらに高い比誘電率をもち、DRAMへの適用が期待される材料として、 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 、 $Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3$ 、 $(Pb_aL_{1-a})(Zr_bTi_{1-b})O_3$ の3種類が有力視されている。

また、超電導材料と非常によく似た結晶構造を持つBi系の層状構造は高誘電率を有し、強誘電体特性の自己分極を持ち、不揮発性メモリーとして優れている点から、近年大きく注目されている。

一般に $SrBi_2TaO_9$ 強誘電体薄膜形成は、実用的かつ将来性のあるMOCVD（有機金属気相成長）法で行われている。

強誘電体薄膜の原料は、例えば、3種類の有機金属錯体 $Sr(DPM)_2$ 、 $Bi(C_6H_5)_3$ 及び $Ta(OC_2H_5)_5$ であり、それぞれTHF（テトラヒドロフラン）、ヘキサンその他の溶剤に溶かし、原料溶液として使用されている。 $Sr(Ta(OEt)_6)_2$ や、 $Bi(OtAm)_3$ もヘキサンその他の溶剤に溶かし、原料溶液として使用されている。なお、DPMはジビバロイメタンの略である。

それぞれの材料特性を表1に示す。

表1 強誘電体薄膜の原材料の特性

	沸点 (°C) / 圧力 (mmHg)	融点 (°C)
$Sr(DPM)_2$	231 / 0.1	210
$Bi(C_6H_5)_3$	130 / 0.1	80
$Ta(OC_2H_5)_5$	118 / 0.1	22
THF	67	-109
$Sr(Ta(OEt)_6)_2$	176 / 0.1	130
$Bi(OtAm)_3$	87 / 0.1	90

MOCVD法に用いる装置は、 $SrBi_2TaO_9$ 薄膜原料を気相反応及び表面反応させ成膜を行わせる反応部、 $SrBi_2TaO_9$ 薄膜原料並びに酸化剤を反応部へ供給する供給部から構成される。

そして、供給部は薄膜原料を気化させるための気化器が設けられている。

従来、気化器に関する技術としては、図 1 6 に示す各方法が知られている。図 1 6 (a) に示すものはメタルフィルター式と称されるものであり、周囲に存在する気体と $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ 強誘電体薄膜原料溶液との接触面積を増加させる目的で用いられたメタルフィルターに、所定の温度に加熱された原料溶液を導入することにより気化を行う方法である。

しかし、この技術においては、数時間の気化でメタルフィルターが目詰まりを起すので、長期使用に耐えられないという問題を有している。その原因は、溶液が加熱され気化温度の低いものから蒸発するためであると本発明者は推測した。

図 1 6 (b) は原料溶液に 30 kgf/cm^2 の圧力をかけて $10 \mu\text{m}$ の細孔から原料溶液を放出させ膨張によって原料溶液を気化させる技術である。

しかし、この技術においては、数時間の使用により細孔が詰まり、やはり長期の使用に耐えられないという問題を有している。

また、原料溶液が、複数の有機金属錯体の混合溶液、例えば、 $\text{Sr(DPM)}_2/\text{THF}$ と $\text{Bi(C}_6\text{H}_5)_3/\text{THF}$ と $\text{Ta(OC}_2\text{H}_5)_5/\text{THF}$ の混合溶液であり、この混合溶液を加熱によって気化する場合、蒸気圧の最も高い溶剤（この場合 THF ）がいち早く気化し、加熱面上には有機金属錯体が析出付着するため反応部への安定な原料供給ができないという問題が生ずる。図 1 に示すこれらの方法は全て液体又はミスト状態に於いて溶剤の蒸発又は変化する熱量が加えられてしまう。

さらに、MOCVDにおいて、均一性に優れた膜を得るためには原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることが要請される。しかし、上記従来技術では必ずしもかかる要請に応えきれていない。

かかる要請に応えるべく、本発明者は、別途、次なる技術を提供している。

すなわち、図 1 5 に示す通り、①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、

気化部よりの輻射熱により原料ガスに分散部内で熱エネルギーが加わらない様に冷却された輻射熱防止噴出部、を有する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；気化部よりの輻射熱により原料ガスに分散部内で熱エネルギーが加わらぬ用を有するMOCVD用気化器である。

この技術は、従来に比べ目詰まりが極めて少なく、長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用気化器である。

また、この技術は、予め加熱された酸素の導入口が、気化部下流に設けられている。

しかし、この技術によってもまだ、ガスの通路に結晶の析出がみられ、目詰まりが生じることがある。

また、形成された膜中には大量の炭素（30～40at%）が含有されている。この炭素を除去するためには成膜後高温においてアニールを行う（例：800℃、60分、酸素雰囲気）必要が生じてしまう。

さらに成膜を行う場合においては、組成比のバラツキが大きく生じてしまう。

本発明は、目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能な気化器を提供することを目的とする。

本発明は、アズデポ状態においても膜中における炭素の含有量が極めて少なくすることができ、膜の組成比を正確に制御することが可能な気化器、成膜装置その他の各種装置及び気化方法を提供することを目的とする。

本発明は、原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることができる気化器及び気化方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の気化器は、

- ①内部に形成されたガス通路と、
該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、
該ガス通路を冷却するための手段と、
を有する分散部と；
- ②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、
該気化管を加熱するための加熱手段と、
を有し、
前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；
を有し、
該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けたことを特徴とする。
- 本発明の気化器は、①内部に形成されたガス通路と、
該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、
を有する分散部と；
- ②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、
該気化管を加熱するための加熱手段と、
を有し、
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；
を有し、
- ③前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは、その外周の気化器側に 1 又は 2 以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状或いは円錐状中空部に挿入され、

④ 該ガス出口の外側に、ガス出口側に細孔を有し、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる冷却された輻射防止部を設けたことを特徴とする。

本発明の気化器は、①内部に形成されたガス通路と、
該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、
該ガス通路を冷却するための手段と、
を有する分散部と；
②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、
該気化管を加熱するための加熱手段と、
を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；
を有し、

前記ガス導入口からキャリアガスとして、Ar または N₂、ヘリウム等に僅かな酸化性ガスを添加し導入する方法又は噴出部直近の一次酸素供給口より酸化性ガス又はその混合ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする。

本発明の気化器は、①内部に形成されたガス通路と、
該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、
該ガス通路を冷却するための手段と、
を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、
を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、

前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスとを導入し得るようにしたことを特徴とする。

本発明の気化方法は、ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けて高速のキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ガスとし、次いで、該原料ガスを気化部に供給し気化させる気化方法において、キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことを特徴とする。

本発明の気化器は、原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、

一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、

該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、

該供給通路を冷却するための冷却手段と、

が形成されていることを特徴とする。

本発明分散器は、原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、

一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、

該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、

該供給通路を冷却するための冷却手段と、

が形成されている分散器と、

一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記分散器の出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、
を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

該出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けたことを特徴とする。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

第2図は、実施例1に係るMOCVD用気化器の全体断面図である。

第3図は、MOCVDのシステム図である。

第4図は、リザーブタンクの正面図である。

第5図は、実施例2に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

第6図は、実施例3に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

第7図は、(a)、(b)ともに、実施例4に係り、MOCVD用気化器のガス通路の変形例を示す断面図である。

第8図は、実施例5に係るMOCVD用気化器を示す断面図である。

第9図は、実施例5に係るMOCVD用気化器に使用するロッドを示し、(a)は側面図 (b)はX-X断面図、(c)はY-Y断面図である。

第10図は、図9(a)の変形例を示す側面図である。

第11図は、実施例6における実験結果を示すグラフである。

第12図は、実施例8を示す側断面図である。

第13図は、実施例8のガス供給システムを示す概念図である。

第14図は、実施例9を示す断面図である。

第15図は、直近の従来技術を示す断面図である。

第16図は、(a)、(b)ともに従来のMOCVD用気化器を示す断面

図である。

第 17 図は、 S B T 薄膜の結晶化特性を示すグラフである。

第 18 図は、 結晶化した S B T 薄膜の分極特性を示すグラフである。

第 19 図は、 気化器の詳細図である。

第 20 図は、 気化器の全体図である。

第 21 図は、 気化器を用いる S B T 薄膜 C V D 装置の例を示す図である。

第 22 図は、 成膜装置例を示す断面図である。

第 23 図は、 図 22 においても散られる熱媒体循環の構成を示す図である。

符号の説明

- 1 分散部本体、
- 2 ガス通路、
- 3 キャリアガス、
- 4 ガス導入口、
- 5 原料溶液、
- 6 原料供給孔、
- 7 ガス出口、
- 8 分散部、
- 9 a, 9 b, 9 c, 9 d ビス、
- 10 ロッド、
- 18 冷却するための手段（冷却水）、
- 20 気化管、
- 21 加熱手段（ヒータ）、
- 22 気化部、
- 23 接続部、
- 24 継手、
- 25 酸素導入手段（一次酸素（酸化性ガス）供給口、）、
- 29 原料供給入口、

- 3 0 a, 3 0 b, 3 0 c, 3 0 d マスフローコントローラ、
- 3 1 a, 3 1 b, 3 1 c, 3 1 d バルブ、
- 3 2 a, 3 2 b, 3 2 c, 3 2 d リザーブタンク、
- 3 3 キャリアガスボンベ、
- 4 2 排気口、
- 4 0 バルブ、
- 4 4 反応管、
- 4 6 ガスパック、
- 5 1 テーパー、
- 7 0 溝、
- 1 0 1 細孔、
- 1 0 2 輻射防止部、
- 2 0 0 酸素導入手段（2次酸素（酸化性ガス）、キャリア供給口、）
- 3 0 1 上流環
- 3 0 2 下流環
- 3 0 3 あ、3 0 3 b 熱伝達路
- 3 0 4 熱交換板
- 3 0 4 a ガス通気孔ガスノズル
- 3 0 6 排気口
- 3 0 8 オリフィス
- 3 1 2 基板加熱ヒータ
- 3 2 0 熱媒体入口
- 3 2 1 熱媒体出口
- 3 9 0 入熱媒体
- 3 9 1 出熱媒体
- 3 1 0 0 シリコン基板

(実施例 1)

図 1 に実施例 1 に係る MOCVD 用気化器を示す。

本例では、分散部を構成する分散部本体 1 の内部に形成されたガス通路 2 と、ガス通路 2 に加圧されたキャリアガス 3 を導入するためのガス導入口 4 と、ガス通路 2 を通過するキャリアガスに原料溶液 5 を供給し、原料溶液 5 をミスト化するための手段（原料供給孔） 6 と、

ミスト化された原料溶液 5 を含むキャリアガス（原料ガス）を気化部 22 に送るためのガス出口 7 と、

ガス通路 2 内を流れるキャリアガスを冷却するための手段（冷却水） 18 と、を有する分散部 8 と、

一端が MOCVD 装置の反応管に接続され、他端が分散部 8 のガス出口 7 に接続された気化管 20 と、

気化管 20 を加熱するための加熱手段（ヒータ） 21 と、を有し、前記分散部 8 から送られてきた、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱して気化させるための気化部 22 と、を有し、

ガス出口 7 の外側に細孔 101 を有する輻射防止部 102 を設けてある。

以下実施例をより詳細に説明する。

図に示す例では、分散部本体 1 の内部は円筒状の中空部となっている。該中空部内にロッド 10 がはめ込まれており、分散部本体の内壁とロッド 10 とによりガス通路 2 が形成されている。なお、中空部は円筒状に限らず、他の形状でもよい。例えば円錐状が好ましい。円錐状の中空部の円錐の角度としては、 $0 \sim 45^\circ$ が好ましく、 $8 \sim 20^\circ$ がより好ましい。他の実施例においても同様である。

なお、ガス通路の断面積は $0.10 \sim 0.5 \text{ mm}^2$ が好ましい。 0.10 mm^2 未満では加工が困難である。 0.5 mm^2 を超えるとキャリアガスを高速化するために高圧のキャリアガスを大流量用いる必要が生じてしまう。

大流量のキャリアガスを用いると、反応チャンバーを減圧（例： 1.0 Torr ）

r r)に維持するために、大容量の大型真空ポンプが必要になる。排気容量が、1万リットル/min. (at, 1.0 Torr)を超える真空ポンプの採用は困難であるから、工業的な実用化を図るためには、適正な流量即ちガス通路面積0.10~0.5mm²が好ましい。

このガス通路2の一端にはガス導入口4が設けられている。ガス導入口4にはキャリアガス(例えばN₂, Ar, He)源(図示せず)が接続されている。

分散部本体1のほぼ中央の側部には、ガス通路2に連通せしめて原料供給孔6を設けてあり、原料溶液5をガス通路2に導入して、原料溶液5をガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を分散させ原料ガスとすることができ。

ガス通路2の一端には、気化部22の気化管20に連通するガス出口7が設けられている。

分散部本体1には、冷却水18を流すための空間11が形成されており、この空間内に冷却水8を流すことによりガス通路2内を流れるキャリアガスを冷却する。あるいはこの空間の代わりに例えばペルチェ素子等を設置し冷却してもよい。分散部8のガス通路2内は気化部22のヒータ21による熱影響を受けるためガス通路2内において原料溶液の溶剤と有機金属錯体との同時気化が生ずることなく、溶剤のみの気化が生じてしまう。そこで、ガス通路2内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを冷却することにより溶剤のみの気化を防止する。特に、原料供給孔6より下流側の冷却が重要であり、少なくとも原料供給孔6の下流側の冷却を行う。冷却温度は、溶剤の沸点以下の温度である。例えば、THFの場合67℃以下である。特に、ガス出口7における温度が重要である。

本例では、さらに、ガス出口7の外側に細孔101を有する輻射防止部102を設けてある。なお、103, 104はOリングなどのシール部材である。この輻射防止部102は、例えば、テフロン、ステンレス、セラミックなどにより構成すればよい。また、熱伝導性の優れた材料により構成することが好ましい。

本発明者の知見によれば、従来技術においては、気化部における熱が、輻射熱としてガス出口 7 を介してガス通路 2 内におけるガスを過熱してしまう。従って、冷却水 18 により冷却したとしてもガス中の低融点成分がガス出口 7 近傍に析出してしまう。

輻射防止部は、かかる輻射熱がガスに伝播することを防止するための部材である。従って、細孔 101 の断面積は、ガス通路 2 の断面積より小さくすることが好ましい。1/2 以下とすることが好ましく、1/3 以下とすることがより好ましい。また、細孔を微小化することが好ましい。特に、噴出するガス流速が亜音速となる寸法に微小化することが好ましい。

また、前記細孔の長さは、前記細孔寸法の 5 倍以上であることが好ましく、10 倍以上であることがより好ましい。

また、分散部を冷却することにより、長期間にわたる使用に対してもガス通路内（特にガス出口）における炭化物による閉塞を生ずることがない。

分散部本体 1 の下流側において、分散部本体 1 は気化管 20 に接続されている。分散部本体 1 と気化管 20 との接続は継手 24 により行われ、この部分が接続部 23 となる。

全体図を図 2 に示す。気化部 22 は気化管 20 と加熱手段（ヒータ）21 とから構成される。ヒータ 21 は気化管 20 内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを加熱し気化させるためのヒータである。ヒータ 21 としては、従来は円筒型ヒーターやマントルヒーターを気化管 20 の外周に貼り付けることにより構成するが、

気化管の長さ方向に対して、均一な温度になるよう加熱するには、熱容量が大きい液体や気体を熱媒体に用いる方法が最も優れていたため、これを採用した。

気化管 20 としては、例えば SUS 316L などのステンレス鋼を用いることが好ましい。気化管 20 の寸法は、気化ガスの温度が、十分に加熱される長さに、適宜決定すればよいが、例えば、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 原料溶液 0.04 ccm を気化する場合には、外径 3/4 インチ、長さ数百 mm のものを用いればよい。

気化管 20 の下流側端は MOCVD 装置の反応管に接続されるが、本例では気化管 20 に酸素供給手段として酸素供給口 25 を設けてあり、所定の温度に加熱された酸素をキャリアガスに混入せしめ得るようにしてある。

まず、気化器への原料溶液の供給について述べる。

図 3 に示すように、原料供給口 6 には、それぞれ、リザーブタンク 32 a, 32 b, 32 c, 32 d が、マスフローコントローラ 30 a, 30 b, 30 c, 30 d 及びバルブ 31 a, 31 b, 31 c, 31 d を介して接続されている。また、それぞれのリザーブタンク 32 a, 32 b, 32 c, 32 d にはキャリアガスボンベ 33 に接続されている。

リザーブタンクの詳細を図 4 に示す。

リザーブタンクには、原料溶液が充填されており、それぞれのリザーバタンク（内容積 300 cc、SUS 製に例えば $1.0 \sim 3.0 \text{ kgf/cm}^2$ のキャリアガス（例えば不活性ガス Ar, He, Ne）を送り込む。リザーバタンク内はキャリアガスにより加圧されるため、原料溶液は溶液と接している側の管内を押し上げられ液体用マスフローコントローラ（STEC 製、フルスケール流量 0.2 cc/min ）まで圧送され、ここで流量が制御され、気化器の原料供給入口 29 から原料供給孔 6 に輸送される。

マスフローコントローラで一定流量に制御されたキャリアガスによって反応部へ輸送される。同時にマスフローコントローラ（STEC 製、フルスケール流量 2 L/min ）で一定流量に制御された酸素（酸化剤）も反応部へ輸送する。

原料溶液は、溶剤である THF その他の溶媒に常温で液体または固体状の有機金属錯体を溶解しているため、そのまま放置しておくと THF 溶剤の蒸発によって有機金属錯体が析出し、最終的に固形状になる。したがって原液と接触した配管内が、これによって配管の閉塞などを生ずることが想定される。よって配管の閉塞を抑制するためには、成膜作業終了後の配管内および気化器内を THF その他の溶媒で洗浄すればよいと考え、洗浄ラインを設けてある。洗浄は、原料容器交換作業も含め容器出口側より気化器までの区間とし、各作業に

適合した部分を溶剤にて洗い流すものである。

バルブ 3 1 b, 3 1 c, 3 1 d を開とし、リザーブタンク 3 2 b, 3 2 c, 3 2 d 内にキャリアガスを圧送した。原料溶液は、マスフローコントローラ (S T E C 製フルスケール流量 0.2 cc/min) まで圧送され、ここで流量が制御され、溶液原料を気化器の原料供給孔 6 に輸送される。

一方、キャリアガスを気化器のガス導入口から導入した。供給口側の最大圧力は 3 kgf/cm^2 以下とすることが好ましく、このとき通過可能な最大流量はおよそ 1200 cc/min であり、ガス通路 2 の通過流速は百数十 m/s まで達する。

気化器のガス通路 2 を流れるキャリアガスに原料供給孔 6 から原料溶液が導入すると原料溶液はキャリアガスの高速流により剪断され、超微粒子化される。その結果原料溶液はキャリアガス中に超微粒子状態で分散する。原料溶液が超微粒子状態で分散したキャリアガス (原料ガス) は高速のまま気化部 2 2 に霧化され放出される。ガス通路と原料供給孔が形成する角度を最適化する。キャリア流路と原料溶液導入口が鋭角 (30 度) の場合、溶液はガスに引かれる。 90 度以上であれば、溶液はガスに押される。溶液の粘度・流量から、最適な角度が決まる。粘度や流量が大きい場合は、より鋭角にすることによって、溶液が円滑に流れる。ヘキサンを溶媒に用いて、S B T 膜を形成する場合、粘度・流量ともに小さいため、約 84 度が好ましい。

一定流量に制御された 3 種の原料溶液は、それぞれの原料供給入口 2 9 を介して原料供給孔 6 からガス通路 2 に流入し、高速気流となったキャリアガスとともにガス通路を移動した後、気化部 2 2 に放出される。分散部 8 においても、原料溶液は気化部 2 2 からの熱によって加熱され T H F などの溶剤の蒸発が促進されるため、原料供給入口 2 9 から原料供給孔 6 までの区間及びガス通路 2 の区間を水その他の冷媒によって冷却する。

分散部 8 から放出された、キャリアガス中に微粒子状に分散した原料溶液は、ヒータ 2 1 によって所定の温度に加熱された気化管 2 0 内部を輸送中に気化が促進され M O C V D の反応管に到達する直前に設けられた酸素供給口 2 5

からの所定の温度に加熱された酸素の混入によって混合気体となり、反応管に流入する。なお、本例では、成膜に代え気化ガスの反応形態の解析を行うことにより評価した。

排気口 42 から真空ポンプ（図示せず）を接続し、約 20 分間の減圧操作により反応管 44 内の水分などの不純物を取り除き、排気口 42 下流のバルブ 40 を閉じた。

気化器に冷却水を約 400 cc/min で流した。一方、 3 kgf/cm^2 のキャリアガスを 495 cc/min で流し、反応管 44 内をキャリアガスで十分満たした後、バルブ 40 を開放した。ガス出口 7 における温度は 67°C より低かった。

気化管 20 内を 200°C 、反応管 44 からガスパック 46 までの区間及びガスパックを 100°C 、反応管 44 内を $300^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ に加熱した。

リザーブタンク内をキャリアガスで加圧し、マスフローコントローラで所定の液体を流した。

$\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、THF をそれぞれ 0.04 cc/min 、 0.08 cc/min 、 0.08 cc/min 、 0.2 cc/min の流量で流した。

20 分後ガスパック 46 直前のバルブを開きガスパック 46 内に反応生成物を回収し、ガスクロマトグラフにて分析し、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物が一致するかどうかを調べた。その結果、本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物はよく一致した。

また、分散部本体 1 のガス出口 7 側の外面における炭化物の付着量を測定した。その結果、炭化物の付着量はごくわずかであり、図 14 に示す装置を用いた場合よりさらに少なかった。

なお、溶媒に膜原料となる金属を混合あるいは溶解させ原料溶液とした場合、該原料溶液は、金属は錯体となり、液体／液体状態（完全溶媒液）となるのが一般的である。しかし、本発明者は原料溶液を綿密に調べたところ、必ずしも

金属錯体はバラバラの分子状態のものとはならず、金属錯体そのものが溶媒中で、1～100nmの大きさの微粒子として存在する場合もあり、固体／液体状態として一部存在する場合もあることを知見した。気化時の目詰まりはかかる状態の原料溶液の時に特に生じやすいと考えられるが、本発明の気化器を用いた場合には、かかる状態の原料溶液の場合であっても目詰まりは生じない。

また、原料溶液の保存する溶液中では、微粒子がその重力のために底部に沈降しやすい。そこで、底部を加熱（あくまでも溶媒の蒸発点以下に）することにより保存溶液内において対流を生じせしめ微粒子を均一分散せしめることが目詰まり防止上好ましい。また、底部を加熱するとともに容器上面の側面は冷却することがより好ましい。もちろん溶剤の蒸発温度以下の温度で加熱を行う。

なお、気化管上部領域の加熱熱量が下流領域の加熱熱量よりも大きくなるように加熱ヒータが設定ないし制御することが好ましい。すなわち、分散部から、水冷されたガスが噴出するので、気化管上部領域では、加熱熱量を大きくし、下流領域では、加熱熱量を小さく設定あるいは制御する加熱ヒータを設けることが好ましい。

（実施例2）

図5に実施例2に係るMOCVD用気化器を示す。

本例では、輻射防止部102の外周に冷却水通路106を形成し、また、接続部23の外周には冷却手段50を設け、輻射防止部102の冷却を行った。

また、細孔101の出口周辺にくぼみ107を設けた。

他の点は実施例1と同様とした。

本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例1の場合よりも良好な一致が見られた。

また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は実施例1の場合の約1／3倍であった。

（実施例3）

図6に実施例3に係るMOCVD用気化器を示す。

本例では、輻射防止部 102 にテーパー 51 を設けてある。かかるテーパー 51 のためその部分のデッドゾーンが無くなり、原料の滞留を防止することができる。

他の点は実施例 2 と同様とした。

本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例 2 の場合よりも良好な一致が見られた。

また、分散部本体 1 のガス出口 7 側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は皆無に近かった。

(実施例 4)

図 7 にガス通路の変形実施例を示す。

図 7 (a) ではロッド 10 の表面に溝 70 を形成してあり、ロッド 10 の外径を分散部本体 1 の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。従って、ロッド 10 を孔にはめ込むだけで、偏心することなく孔内にロッド 10 を配置することができる。また、ビスなどを用いる必要もない。この溝 70 がガス通路となる。

なお、溝 70 はロッド 10 の長手方向中心軸と平行に複数本形成してもよいが、ロッド 10 の表面に螺旋状に形成してもよい。螺旋状の場合にはより均一性に優れた原料ガスを得ることができる。

図 7 (b) はロッド 10 の先端部に混合部を設けた例である。先端部の最も大きな径を分散部本体 1 の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。ロッド先端部と孔の内面とで形成される空間がガス通路となる。

なお、(a), (b) に示した例は、ロッド 10 の表面に加工を施した例であるが、ロッドとして断面円形のものを用い、孔の方に凹部を設けてガス通路としてもよいことはいうまでもない。なお、ロッドの設置は、例えば、JIS に規定する H7 × h6 ~ JS7 程度で行うことが好ましい。

(実施例 5)

図 8 に基づき実施例 5 を説明する。

本例の MOCVD 用気化器は、

内部に形成されたガス通路と、
ガス通路に加圧されたキャリアガス 3 を導入するためのガス導入口 4 と、
ガス通路に原料溶液 5 a, 5 b を供給するための手段と、
原料溶液 5 a, 5 b を含むキャリアガスを気化部 22 に送るためのガス出口 7 と、
を有する分散部 8 と、
一端が MOCVD 装置の反応管に接続され、他端が前ガス出口 7 に接続された気化管 20 と、
気化管 20 を加熱するための加熱手段と、
を有し、
分散部 8 から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部 22 と、
を有し、
分散部 8 は、円筒状中空部を有する分散部本体 1 と、円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッド 10 と、
を有し、
ロッド 10 の外周の気化器 22 側に 1 又は 2 以上の螺旋状の溝 60 を有し、
ロッド 10 は該円筒状中空部に挿入され、
ガス出口 7 の外側に、細孔 101 を有し、気化器 22 側に向かい内径がテーパ状に広がる輻射防止部 101 を設けてある。
高速のキャリアガス 3 が流れるガス通路に原料溶液 5 が供給されると、原料溶液は剪断・霧化される。すなわち、液体である原料溶液は、キャリアガスの高速流により剪断され、粒子化される。粒子化した原料溶液は粒子状態でキャリアガス中に分散する。この点は、実施例 1 と同様である。
なお、剪断・霧化を最適に行うためには、次ぎの条件が好ましい。
原料溶液 5 の供給は、 $0.005 \sim 2 \text{ cc/min}$ で行うことが好ましく、 $0.005 \sim 0.02 \text{ cc/min}$ で行うことがより好ましく、 $0.1 \sim 0.3 \text{ cc/min}$ で行うことがさらに好ましい。複数の原料溶液（溶剤を含む）を

同時に供給する場合には、そのトータル量である。

また、キャリアガスは、 $10 \sim 200 \text{ m/sec}$ の速度で供給することが好ましく、 $100 \sim 200 \text{ m/sec}$ がより好ましい。

原料溶液流量とキャリアガス流量は相関関係が有り、最適なせん断・霧化を実現し、超微粒子ミストが得られる流路断面積と形状を選択することは言うまでのない。

本例では、ロッド 10 の外周には、螺旋状の溝 60 が形成しており、かつ、分散部本体 1 とロッド 10 との間には隙間空間が存在するため、霧化状態となった原料溶液を含むキャリアガスはこの隙間空間を直進流として直進するとともに、螺旋状の溝 60 に沿って旋回流を形成する。

このように、直進流と旋回流とが併存する状態において霧化した原料溶液はキャリアガス中に一様に分散することを本発明者は見いだしたのである。直進流と旋回流とが併存すると何故に一様の分散が得られるのかの理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。旋回流の存在により、流れに遠心力が働き、二次の流れが生じる。この二次の流れにより、原料及びキャリアガスの混合が促進される。すなわち、旋回流の遠心効果により流れに対して直角方向に 2 次的な派生流が生じ、これによって霧化した原料溶液がキャリアガス中により一様に分散するものと思われる。

以下、本実施例をより詳細に説明する。

本実施例では、一例として 4 種類の原料溶液 5 a, 5 b, 5 c, 5 d (5 a, 5 b, 5 c は有機金属原料、5 d は THF などの溶剤原料) をガス通路に供給するように構成されている。

それぞれ霧化し、超微粒子状となった原料溶液を含むキャリアガス (「原料ガス」という) を混合するために、本例では、ロッド 10 の原料供給孔 6 に対応する部分の下流部分に螺旋状の溝のない部分を設けてある。この部分はプレミキシング部 65 となる。プレミキシング部 65 において、3 種類の有機金属の原料ガスはある程度混合され、さらに、下流の螺旋構造の領域において完全な混合原料ガスとなる。均一な混合原料ガスを得るためには、このミキシング

部 6 5 の長さは、5 ～ 2 0 mm が好ましく、8 ～ 1 5 mm がより好ましい。この範囲外の場合、3 種類の有機金属の原料ガスのうち 1 種類のみの濃度が高い混合原料ガスが気化部 2 2 に送られてしまうことがある。

本例では、ロッド 1 0 の上流側の端部 6 6 には、平行部 6 7 とテーパ部 5 8 とを設けてある。分散部本体 1 の円筒中空部にも平行部 6 7 とテーパ部 5 8 に対応した、ロッド 1 0 の平行部 6 7 の外径と同じ内径の平行部と、ロッド 1 0 のテーパ部と同じテーパのテーパ部とを設けてある。従って、ロッド 1 0 を図面上左側から挿入すれば、ロッド 1 0 は分散部本体 1 の中空部内に保持される。

本例では、実施例 1 の場合とは異なり、ロッド 1 0 にテーパを設けて保持しているため、 3 kg f / cm^2 よりも高圧のキャリアガスを用いてもロッド 1 0 の移動を防止することができる。すなわち、図 8 に示す保持技術を採用すれば、 3 kg / cm^2 以上の圧力でキャリアガスを流すことができる。その結果、ガス通路の断面積を小さくして、少量のガスでより高速のキャリアガスの供給が可能となる。すなわち、 $50 \sim 300 \text{ mm / s}$ の高速のキャリアガスの供給も可能となる。前記した他の実施例においてもこの保持技術を採用すれば同様である。

なお、ロッド 1 0 の原料供給孔 6 に対応する部分には、図 9 (b) に示すように、キャリアガスの通路として溝 6 7 a, 6 7 b, 6 7 c, 6 7 d を形成しておく。各溝 6 7 a, 6 7 b, 6 7 c, 6 7 d の深さとしては、 $0.005 \sim 0.1 \text{ mm}$ が好ましい。 0.005 mm 未満では溝の成形加工が困難となる。また、 $0.01 \sim 0.05$ がより好ましい。この範囲とすることにより目詰まりなどの発生がなくなる。また、高速流が得られやすい。

ロッド 1 0 の保持、ガス通路の形成については、実施例 1 における図 1 に示す構成その他の構成を採用してもかまわない。

螺旋状の溝 6 0 は、図 9 (a) に示すように、1 本でもよいが、図 1 0 に示すように複数本でもよい。また、螺旋状の溝を複数本形成する場合には、クロスさせてもよい。クロスさせた場合には、より均一に分散した原料ガスが得ら

れる。但し、各溝に対するガス流速は 10 m/sec 以上が得られる断面積とする。

螺旋状の溝 60 の寸法・形状には特に限定されず、図 9 (c) に示した寸法・形状が一例としてあげられる。

なお、本例では、図 8 に示すとおり、ガス通路は、冷却水 18 により冷却している。

また、本例では、分散部 22 の入口手前において、拡張部 69 を独立して設けてあり、この拡張部に長手の輻射防止部 102 が配置してある。

輻射防止部のガス出口 7 側は細孔 101 が形成され、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がっている。

この拡張部 69 は実施例 3 において、述べた原料ガスの滞留を防止するための部分でもある。もちろん、拡張部 69 を独立して設ける必要はなく、図 6 に示したように一体化した構成としてもよい。

拡張部 69 における拡張角度 θ としては、 $5 \sim 10$ 度が好ましい。 θ がこの範囲内の場合、旋回流を壊すことなく原料ガスを分散部に供給することができる。また、 θ がこの範囲内の場合、拡大による流体抵抗が最小となり、また、デッドの存在が最小となり、デッドゾーンの存在による渦流の存在を最小にすることができる。なお、 θ としては、 $6 \sim 7$ 度がより好ましい。なお、図 6 に示した実施例の場合においても好ましい θ の範囲は同様である。

(実施例 6)

図 8 に示す装置を用い、次ぎなる条件で原料溶液及びキャリアガスの供給を行い、原料ガスにおける均一性を調べた。

原料溶液導入量：Sr (DPM) ₂	0.04 cc/min
Bi (C ₆ H ₅) ₃	0.08 cc/min
Ta (OC ₂ H ₅) ₅	0.08 cc/min
THF	0.2 cc/min

キャリアガス：窒素ガス

$10 \sim 350 \text{ m/s}$

気化装置としては図 8 に示す装置を用いた。ただ、ロッドとしては、図 9 に示すロッドにおいて螺旋溝が形成されていないロッドを用いた。

原料溶液を原料供給孔 6 から供給するとともにキャリアガスをその速度を各種変化させた。なお、原料供給孔からは、溝 6 7 a には $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、溝 6 7 b には $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、溝 6 7 c には $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、溝 6 7 d には THF などの溶剤をそれぞれ供給した。

気化部における加熱を行わず、ガス出口 7 において原料ガスを採取し、採取した原料ガスにおける原料溶液の粒子径の測定を行った。

その結果を相対値（図 1 2 (a) に示す従来例に係る装置を用いた場合を 1 とする）として図 1 1 に示す。図 1 1 からわかるように、流速を 50 m/s 以上とすることにより分散粒子径は小さくなり、 100 m/s 以上とすることにより分散粒子径はさらに小さくなる。ただ、 200 m/s 以上としても分散粒子径は飽和する。従って、 $100 \sim 200 \text{ m/s}$ がより好ましい範囲である。

（実施例 7）

本例では、ロッドとして螺旋溝を形成したロッドを使用した。

他の点は実施例 6 と同様とした。

実施例 6 では、溝の延長部において、溝に供給された原料溶液の濃度が濃かった。すなわち、すなわち、溝 6 7 a の延長部では、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ が、溝 6 7 b の延長部では $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ が、溝 6 7 c の延長部では $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ が

それぞれ他の濃度が高かった。

しかし、本例では、螺旋溝の端において得られた混合原料ガスはどの部分においても各有機金属原料が均一であった。

（実施例 8）

図 1 2 及び図 1 3 に実施例 8 を示す。

従来、酸素の導入は、図 2 に示すように、気化部 2 2 の下流においてのみ行われていた。従来の技術において形成された膜中に炭素が大量に含有されていることは従来の技術の欄において述べて通りである。また、原料における組成

配分と成膜された膜中における組成配分とはズレが生じていた。すなわち、原料を化学量論比通りの組成比に調整して気化、成膜を行った場合、実際に成膜された膜は化学量論比からずれた組成の膜となっていた。特に、ビスマスが殆んど含有されない（0.1at%程度）現象が観察された。

本発明者はこの原因が酸素の導入位置に関係することを見いだした。すなわち、図20に示すように、酸素をガス導入口4及び噴出口直近二次酸素供給口200及び酸素導入口（一次酸素供給口）25からキャリアガスとともに導入すれば、形成された膜中の組成は、原料溶液中の組成との間の組成比のずれは極めて小さなものとする事ができることがわかった。

なお、予めキャリアガスと酸素とを混合しておき、その混合ガスをガス導入口4から導入してもよい。

（実施例9）

図19、20に示す気化器、図21に示すCVD装置を用いて、SBT膜を形成し、さらに分極特性等を評価した。

具体的には気化器の条件及び反応室の条件は下記のように制御し、酸化したシリコン基板上に、白金200nmを形成した基板上に、SBT薄膜を形成した。

具体的条件：

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$ 0.1モル溶液（溶媒：ヘキサン）

0.02ml/min.

トリートーアミロキシドビスマス $\text{Bi} (\text{O}-\text{t}-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 0.2モル溶液（溶媒：ヘキサン） 0.02ml/min.

第一キャリア $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$ （ガス導入口4から入れる）

第一キャリア $\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$ （ガス導入口4から入れる）

第2キャリア $\text{Ar} = 20 \text{ sccm}$ （ガス導入口200から入れる）

$\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$ （ガス導入口200から入れる）

反応酸素 $\text{O}_2 = 200 \text{ sccm}$ （分散噴出口 下部25から入れる）

反応酸素温度 216℃（分散噴出部 下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御）
ウエーハ温度 475℃
空間温度 299℃
空間距離 30mm
シャワーヘッド温度 201℃
反応圧力 1 Torr
成膜時間 20分

その結果

SBT膜厚さ 約300nm（堆積速度 約150nm/min.）

SBT組成	Sr	5.4	at%
	Bi	16.4	at%
	Ta	13.1	at%
	O	61.4	at%
	C	3.5	at%

形成された膜中の組成は、原料溶液中の組成との間の組成比のずれは小さく、堆積速度も従来比 約5倍になった。少量の酸素をガス導入口4からキャリアガスとともに導入する効果は極めて大きい事がわかる。カーボン含有量も3.5 at%と少ない。

反応酸素200cc/min. を、分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで正確に温度制御（216℃）したため、気化した、有機金属化合物の再凝縮・昇華（固化）を抑制する効果が大きい事が、気化管下部の汚れが無くなった事から確認できた。

このSBT薄膜形成後、酸素雰囲気中で750℃、30分の結晶化処理を行い、上部電極を形成して測定評価した所、優れた結晶化特性と分極特性を示した。これを 図17, 18 に示した。

ガス導入口4または噴出口直近の一次酸素供給口から酸素等の酸化性ガス

を導入しさえすれば、図2に示すように、気化部の下流において同時に酸素を導入して酸素の量を適宜制御することが、より組成比のズレを小さくし、また、炭素含有量を減少させる上から好ましい。

形成された膜中における炭素の含有量を従来の5%~20%に減少させることができる。

図20を用いて、SBT薄膜堆積プロセスの実施例を説明する。

バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、反応チャンバーを高真空に引き、数分後にロードロックチャンバーから、反応チャンバーへウエーハを移載する。

この時 気化器には、

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$ 0.1モル溶液 (溶媒: ヘキサン)

0.02 ml/min.

トリ-*t*-アミロキシドビスマス $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 0.2モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.02 ml/min.

第一キャリア $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$ (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア $\text{O}_2 = 10 \text{ sccm}$ (ガス導入口4から入れる)

が流れており、バルブ2及び圧力自動調整弁を経由して、真空ポンプへ引かれている。

この時、圧力計は、圧力自動調整弁によって、4 Torrに制御される。

ウエーハを移載し数分後、温度が安定したら、

バルブ1を開き、バルブ2を閉じて、反応チャンバーへ下記のガスを流して、堆積を開始する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル $\text{Sr} [\text{Ta} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$ 0.1モル溶液 (溶媒: ヘキサン)

0.02 ml/min.

トリ-*t*-アミロキシドビスマス $\text{Bi} (\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 0.2モル溶液 (溶媒: ヘキサン) 0.02 ml/min.

第一キャリア $\text{Ar} = 200 \text{ sccm}$ (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア $O_2 = 10 \text{ sccm}$ (ガス導入口4から入れる)

第2キャリア $Ar = 20 \text{ sccm}$ (ガス導入口200から入れる)

$O_2 = 10 \text{ sccm}$ (ガス導入口200から入れる)

反応酸素 $O_2 = 200 \text{ sccm}$ (分散噴出部 下部25から入れる)

反応酸素温度 216°C (分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御)

ウエーハ温度 475°C

反応圧力チャンバー圧力は、 1 Torr に制御する。

(記載されていない圧力自動調整弁による)

所定の時間(此处では20分)が経過したら、

バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、堆積を終了する。

反応チャンバーを高真空に引いて反応ガスを完全に除去して、1分後にロードロックチャンバーへウエーハを取り出す。

キャパシタ構造

$Pt (200 \text{ nm}) / CVDSBT (300 \text{ nm}) / Pt (175 \text{ nm}) / Ti (30 \text{ nm}) / SiO_2 / Si$

キャパシタ作成プロセス

下部電極形成 $Pt (175 \text{ nm}) / Ti (30 \text{ nm})$ CVDSBT膜形成 (300 nm)

SBT膜結晶化処理 (拡散炉アニール: ウエーハ 750°C 、 30 min 、 O_2 雰囲気)

上部電極形成 $Pt (200 \text{ nm})$

アニール: 650°C 、 O_2 、 30 min

従来 反応酸素 (例。 200 sccm) は、室温状態で、気化管に入れていたため、

有機金属ガスが、冷却されて、気化管に付着・堆積していた。

気化部下部から供給する、反応酸素の温度制御を行う場合従来、ステンレス管 ($1/4 - 1/16 \text{ inch}$ 外形、長さ $10 - 100 \text{ cm}$) の外部にヒータ

を巻きつけて、ステンレス管外壁の温度を制御（例：219℃）していた。

ステンレス管外壁の温度（例：219℃）＝内部を流れる酸素（流量200 sccm）の温度と考えて居た。

ところが、酸素温度を微細な熱伝対で測定したら、上記例では、約35℃にしか、昇温されていなかった。

そこで、加熱後の酸素温度を、直接微細な熱伝対で測定し、加熱ヒータ温度を制御して、酸素温度を正確に制御した。

管を流れる酸素等ガスを昇温することは容易ではなく、加熱管内に充填物をいれて、熱交換効率の向上を図り、加熱された酸素ガス温度を測定して加熱ヒータ温度を適正に制御した。かかる制御のための手段が図20に示すヒートエクスチェンジャーである。

（実施例10）

図14に実施例10を示す。

前記実施例は、単一の原料溶液のそれぞれにガスを吹き付けることにより噴霧化し、その後噴霧化した原料溶液を混合するものであったが、本例は、複数の原料溶液を混合し、次いで、混合原料溶液を噴霧化するための装置である。本例は、原料溶液5a, 5bを供給する複数の溶液通路130a, 130bと、複数の溶液通路130a, 130bから供給される複数の原料溶液5a, 5bを混合する混合部109と、一端が混合部109に連通し、気化部22側となる出口017を有する供給通路110と、供給通路110内において、混合部109から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路120と、供給通路110内を冷却するための冷却手段とが形成されている分散器150と、

一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が分散器150の出口107に接続された気化管と、気化管を加熱するための加熱手段2とを有し、前記分散器150から送られてきた、原料溶液を含むガスを加熱して気化させるための気化部22とを有し、

出口107の外側に細孔101を有する輻射熱防止材102が配置されて

いる。

本例では、混合しても反応が進行しない原料溶液に有効であり、一旦混合後噴霧化するため、噴霧化後混合する場合に比べ組成が正確となる。また、混合部 109 における混合原料溶液の組成を分析するための手段（図示せず）を設けておき、分析結果に基づき原料溶液 5a、5b の供給量を制御すればより一層正確な組成を得ることが可能となる。

また、本例では、ロッド（図 1 の 10）を用いる必要がないため、ロッドを伝播した熱が供給通路 110 内を加熱するということがない。さらに、噴霧化後混合する場合に比べ供給通路 110 の断面積を小さくでき、ひいては出口 107 の断面積を小さくすることができるため輻射により供給通路 110 内を加熱するということも少ない。従って、輻射防止部 102 を設けずとも結晶の析出などを少なくすることができる。ただ、より一層結晶の析出などを防止したい場合は図 14 に示したように輻射防止部 102 を設けてもよい。

なお、以上の実施例において、細孔は一つの例を示したがもちろん複数でもよい。また、細孔の径としては 2mm 以下が好ましい。複数設ける場合にはさらに小さい径とすることも可能である。

また、以上の実施例において、キャリア流路と原料溶液導入口が鋭角（30 度）の場合、溶液はガスに引かれる。90 度以上であれば、溶液はガスに押される。従って、30～90° が好ましい。具体的には、溶液の粘度・流量から、最適な角度が決まる。粘度が大きい場合や流量が大きい場合はより鋭角にすることによって、溶液が円滑に流れる。従って、実施にあたっては、粘度・流量に対応する最適角度を予め実験などにより求めておけばよい。

また、以上の実施例において、シャワーヘッドとサセプターとの間の空間の距離を任意の距離に制御するための機構を設けることが好ましい。

さらに、原料溶液の流量を制御するための液体マスフローコントローラを設けるとともに、該液体マスフローコントローラの上流側に脱気するための脱気手段を設けることが好ましい。脱気せず、マスフローコントローラに原料溶液を導入すると成膜された膜のばらつきが同一ウエハ上あるいは他のウエハ同

士との間で生じる。ヘリウムなどを脱気後にマスフローコントローラに原料溶液を導入することにより上記膜厚のばらつきが著しく減少する。

原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラおよび前後の配管の温度を一定温度に制御するための手段を設けることによりより一層膜厚のばらつきを防止することができる。また、化学的に不安定な原料溶液の変質を防ぐこともできる。S B T 薄膜を形成する際は、 $5^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲で、精密に制御する。特に $12^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ が望ましい。

また、図 22、23 に示すようなシリコン基板等の基板表面へ所定のガスを吹き付け該基板表面へ表面処理を施す基板表面処理装置において、熱媒体の貫流の為の熱媒体入口 320 と接続された上流環 301 と、前記所定の熱媒体の熱媒体出口 321 と接続された下流環 302 と、前記上流環 1 と下流環 2 との間を互いに平行方向に接続し前記熱媒体の流路を形成する少なくとも 2 個の熱伝達路 303 a、303 b とを有し、隣接する前記熱伝達路 303 a、303 b 間の前記上流環 1 から下流環 302 への流路方向を交互とし、前記ガスを所定の温度とするための熱媒体循環路が構成されたものとするのが好ましい。

また、前記基板表面処理装置は、さらに、前記熱媒体循環路内の所定平面内であり、前記平行方向の前記熱媒体の流路の形成された平面内に前記熱媒体循環路と熱的に接続された熱交換板 304 を有し、該熱交換板 304 の前記平面内を前記熱媒体により略均一温度に熱することを可能とすることが好ましい。

さらに、前記熱交換板 304 の前記平面内には、該平面の垂直方向へ前記所定のガスを通過させる複数の通気孔が形成され、該通気孔を通過する前記所定のガスを、前記平面内において略均一温度に熱することを可能とすることが好ましい。

これにより、熱媒体循環路の隣接する熱伝達路間の上流環から下流環への流路方向を交互として構成される。このため、熱伝達路に隣接する領域の温度差が高／低／高／低・・・と構成される。本構成により、熱交換板を均一に加熱、あるいは冷却することが可能となる。また、さらに、平行方向の熱媒体の

流路の形成された平面内に熱媒体循環路と熱的に接続された熱変換板を有している。よって、この熱変換板の平面内を熱媒体により略均一温度に熱することを可能となる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用などの成膜装置その他装置用気化器を提供することができる。

本発明によれば、有機金属材料が均一分散された気化ガスを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. ①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給しするための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けたことを特徴とする気化器。

2. 前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項1記載の気化器。

3. 前記輻射防止部は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパを有していることを特徴とする請求項1または2記載の気化器。

4. 前記分散部は、円筒状或いは円錐状の中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載の用気化器。

5. 前記円錐状の中空部の円錐の角度は、0～45度であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の気化器。

6. 前記円錐状の中空部の円錐の角度は、8～20度であることを特徴とする

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の気化器。

7. 前記分散部は、円筒状或いは円錐状の中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径とほぼ同じ外径を有するロッドとを有し、

該ロッドの外周には 1 又は 2 以上の溝が形成され、

該ロッドは該円筒状或いは円錐状の中空部に挿入されていることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の気化器。

8. 前記溝は直線状の溝であることを特徴とする請求項 7 記載の気化器。

9. 前記溝は螺旋状の溝であることを特徴とする請求項 7 記載の気化器。

10. 前記原料溶液は、均一溶液または 1 ~ 100 nm の大きさの微粒子を含有する液であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の気化器。

11. 前記原料溶液の容器の底面に加熱手段を設けたことを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の気化器。

12. ①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

③前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは、その外周の気化器側に 1 又は 2 以上の螺旋状の溝を有し、かつ、

該円筒状或いは円錐状中空部に挿入され、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる場合もあり、

④ 該ガス出口の外側に、ガス出口側に細孔を有し、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる輻射防止部を設けたことを特徴とする気化器。

1 3. 前記細孔は、噴出するガス流速が亜音速となる寸法を有することを特徴とする請求項 1 2 記載の気化器。

1 4. 前記細孔の断面積は、前記ガス通路の断面積より小さいことを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 記載の気化器。

1 5. 前記細孔の断面積は、前記ガス通路の断面積の $1/2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれか 1 項記載の気化器。

1 6. 前記細孔の断面積は、前記ガス通路の断面積の $1/3$ 以下であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 5 のいずれか 1 項記載の気化器。

1 7. 前記細孔を構成する材料は、熱伝導性の良い材料から構成されることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 6 のいずれか 1 項記載の気化器。

1 8. 前記細孔の長さは、前記細孔寸法の 5 倍以上であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 7 のいずれか 1 項記載の気化器。

1 9. 前記細孔の長さは、前記細孔寸法の 10 倍以上であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 8 のいずれか 1 項記載の気化器。

2 0. 前記ガス通路を冷却するための手段を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 9 のいずれか 1 項記載の気化器。

2 1. 前記分散部と前記気化部とを接続する接続部を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 0 のいずれか 1 項記載の気化器。

2 2. 前記ロッド表面は電解研磨又は複合電解研磨された表面であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 1 のいずれか 1 項記載の気化器。

2 3. 該ガス通路を冷却するための手段を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 2 のいずれか 1 項記載の気化器。

2 4. 前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を

設けたことを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 3 のいずれか 1 項記載の気化器。

2 5. 前記原料溶液は、完全溶媒液または 1 ~ 1 0 0 n m の大きさの微粒子を含有する液であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 4 のいずれか 1 項に記載の気化器。

2 6. 前記原料溶液の容器の底面に加熱手段を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 5 のいずれか 1 項に記載の気化器。

2 7. ①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

前記ガス導入口からキャリアガスに酸化性ガスを添加又は一次酸素供給口より酸化性ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする気化器。

2 8. 前記分散部直近に第二のキャリアガス及び／又は酸化性ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする請求項 2 7 記載の気化器。

2 9. 前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項 2 7 または 2 8 に記載の気化器。

3 0. 前記分散部と前記気化部とを接続する部分は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパをなしていることを特徴とする請求項 2 7 ないし 2 9 のいずれか 1 項に記載の気化器。

31. 前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項27ないし30のいずれか1項記載の気化器。

32. 前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径とほぼ同じ外径を有するロッドとを有し、

該ロッドの外周には1又は2以上の溝が形成され、

該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項27ないし31のいずれか1項記載の気化器。

33. 前記溝は直線状の溝であることを特徴とする請求項32記載の気化器。

34. 前記溝は螺旋状の溝であることを特徴とする請求項32記載の気化器。

35. 前記溝に流れるガス等の流速は、 10 m/sec 以上であることを特徴とする請求項32ないし34のいずれか1項記載の気化器。

36. 前記溝に流れるガス等の流速は、 15 m/sec 以上であることを特徴とする請求項32ないし35のいずれか1項記載の気化器。

37. 前記原料溶液は、完全溶媒液または $1\sim 100\text{ nm}$ の大きさの微粒子を含有する液であることを特徴とする請求項27ないし36のいずれか1項に記載の気化器。

38. 前記原料溶液の容器の底面に加熱手段を設けたことを特徴とする請求項27ないし37のいずれか1項に記載の気化器。

39. 前記酸化性ガスは O_2 、 N_2O 、 NO_2 のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項27ないし38のいずれか1項に記載の気化器。

40. ①内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、
を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、

前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスとを導入し得るようにしたことを特徴とする気化器。

4 1. 前記分散部直近にキャリアガス及び／又は酸化性ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする請求項 4 0 記載の気化器。

4 2. 前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項 4 0 または 4 1 記載の気化器。

4 3. 前記輻射防止部には、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパを有していることを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 2 のいずれか 1 項に記載の気化器。

4 4. 前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 3 のいずれか 1 項記載の気化器。

4 5. 前記原料溶液は、完全溶媒液または 1 ～ 1 0 0 n m の大きさの微粒子を含有する液であることを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 4 のいずれか 1 項に記載の気化器。

4 6. 前記原料溶液の容器の底面に加熱手段を設けたことを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 5 のいずれか 1 項に記載の気化器。

4 7. 前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径とほぼ同じ外径を有するロッドとを有し、

該ロッドの外周には1又は2以上の溝が形成され、

該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項40ないし46のいずれか1項記載の気化器。

48. 前記溝は円筒或いは円錐状の中空部に設けられた直線状の溝であることを特徴とする請求項47記載の気化器。

49. 原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、

一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、

該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、

該供給通路を冷却するための冷却手段と、

が形成されていることを特徴とする分散器。

50. 原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、

一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、

該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、

該供給通路を冷却するための冷却手段と、

が形成されている分散器と、

一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記分散器の出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と；

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

該出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、
該分散噴出部直近に酸化性ガスを導入し得る一次酸素供給口を設けたことを特徴とする気化器。

5 1. 前記気化部の下部に、高精度に温度制御した、加熱した酸化性ガスを導入し得る一次酸素供給口を設けたことを特徴とする請求項 5 0 記載の気化器。

5 2. 加熱して高精度に温度制御した、酸化性ガスの温度は、加熱管（気化管）温度 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ に制御できるようにしてあることを特徴とする請求項 5 0 または 5 1 記載の気化器。

5 3. 加熱して高精度に温度制御した、酸化性ガスの温度は、加熱管（気化管）温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ に制御できるようにしてあることを特徴とする請求項 5 0 ないし 5 2 のいずれか 1 項記載の気化器。

5 4. 管壁温度が均一になるよう加熱するための手段を設けたことを特徴とする請求項 5 0 ないし 5 3 のいずれか 1 項記載の気化器。

5 5. 気化管上部領域の加熱熱量が下流領域の加熱熱量よりも大きくなるように加熱ヒータが設定ないし制御されていることを特徴とする請求項 5 0 ないし 5 4 のいずれか 1 項記載の気化器。

5 6. 気化管内部のガス温度が、設定温度近辺まで上昇するのに必要な長さを有することを特徴とする請求項 5 0 ないし 5 5 のいずれか 1 項記載の気化器。

5 7. キャリア流路と原料溶液導入口が形成する角度を $30^{\circ} \sim 90^{\circ}$ としたことを特徴とする請求項 5 0 ないし 5 6 のいずれか 1 項記載の気化器。

5 8. 請求項 1 ないし 5 7 のいずれか 1 項記載の気化器を有することを特徴とする成膜装置。

5 9. 前記成膜装置は CVD 装置であることを特徴とする請求項 5 8 記載の成膜装置。

6 0. 前記成膜装置は、MOCVD 装置であることを特徴とする請求項 5 8 または 5 9 記載の成膜装置。

6 1. 加熱され、ガス化された反応ガスを、大面積に均一に分散する、加熱されたシャワーヘッドを有することを特徴とする請求項 5 8 ないし 6 0 のいず

れか 1 項記載の成膜装置装置。

6 2. 加熱した高温気体（空気、アルゴン等）を用いて、上記シャワーヘッドを一定温度に、均一に加熱するための手段を設けたことを特徴とする請求項 6 1 記載の成膜装置。

6 3. 前記膜は S B T 薄膜であることを特徴とする請求項 5 8 ないし 6 2 のいずれか 1 項記載の成膜装置。

6 4. シャワーヘッドとサセプターとの間の空間の温度を精密に制御する機構を設けたことを特徴とする請求項 6 0 ないし 6 3 のいずれか 1 項記載の成膜装置。

6 5. シャワーヘッドとサセプターとの間の空間の距離を任意の距離に制御するための機構を設けたことを特徴とする請求項 6 0 ないし 6 4 のいずれか 1 項記載の成膜装置。

6 6. 原料溶液の流量を制御するための液体マスフローコントローラを設けるとともに、該液体マスフローコントローラの上流側に脱気するための脱気手段を設けたことを特徴とする請求項 5 8 ないし 6 5 のいずれか 1 項記載の成膜装置。

6 7. 原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラーおよび前後の配管の温度を一定温度に制御するための手段を設けたことを特徴とする請求項 6 6 記載の成膜装置。

6 8. ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことを特徴とする気化方法。

6 9. 前記キャリアガスの噴射速度は、 $10 \sim 200 \text{ m/s}$ であることを特徴とする請求項 6 8 記載の気化方法。

7 0. 原料溶液を $0.005 \sim 2 \text{ cc/min}$ で導入することを特徴とする請求項 6 8 または 6 9 載の気化方法。

7 1. 原料溶液を導入した部分から下流においては、キャリアガスないし原料

ガスを、螺旋流と該螺旋流上層を流れる直進流とを併存させて流すことを特徴とする請求項 68 ないし 70 のいずれか 1 項記載の気化方法。

72. 原料溶液を導入した部分から前記気化部までの間において、原料ガスを冷却することを特徴とする請求項 68 ないし 71 のいずれか 1 項記載の原料溶液の気化方法。

73. 熱容量が大きい液体または気体からなる熱媒体に用いて、気化管の壁を均一に加熱することを特徴とする請求項 68 ないし 72 のいずれか 1 項記載の気化方法

74. 原料溶液を、気体溶解度の小さいヘリウムを用いて、圧送することを特徴とする請求項 68 ないし 73 のいずれか 1 項記載の気化方法。

75. 僅かに溶解しているガスを脱気してから、液体マスフローコントローラー等を用いて原料溶液流量を精密に制御することを特徴とする請求項 68 ないし 74 のいずれか 1 項記載の気化方法。

76. 原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラーおよび前後の配管の温度を一定温度に制御することを特徴とする請求項 68 ないし 75 のいずれか 1 項記載の気化方法。

77. SBT 薄膜を形成する際は、 $5^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲で制御することを特徴とする請求項 76 記載の気化方法。

78. SBT 薄膜を形成する際は、 $12^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ の範囲で制御することを特徴とする請求項 76 または 77 記載の気化方法。

79. 原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラーおよび前後の配管の温度を一定温度に制御することを特徴とする請求項 68 ないし 78 のいずれか 1 項記載の気化方法。

80. 請求項 68 ないし 73 のいずれか 1 項記載の気化方法を用いたことを特徴とする成膜方法。

81. 反応待ち時間に、堆積ガスを気化器を経由してベント側に流し続ける事により、反応ガスを反応チャンバーに流した時の流量変動を抑制させることを特徴とする請求項 80 記載の成膜方法。

82. 反応待ち時間に、反応ガスを気化器を経由してペント側に流し続ける際に、気化器の圧力を制御し、反応ガスを反応チャンバーに流した時の圧力変動と流量変動を抑制させることを特徴とする請求項80または81記載の成膜方法。

83. 加熱されたシャワーヘッドを用い、加熱され、ガス化された反応ガスを、大面積に均一に分散することを特徴とする請求項80ないし82のいずれか1項記載の成膜方法。

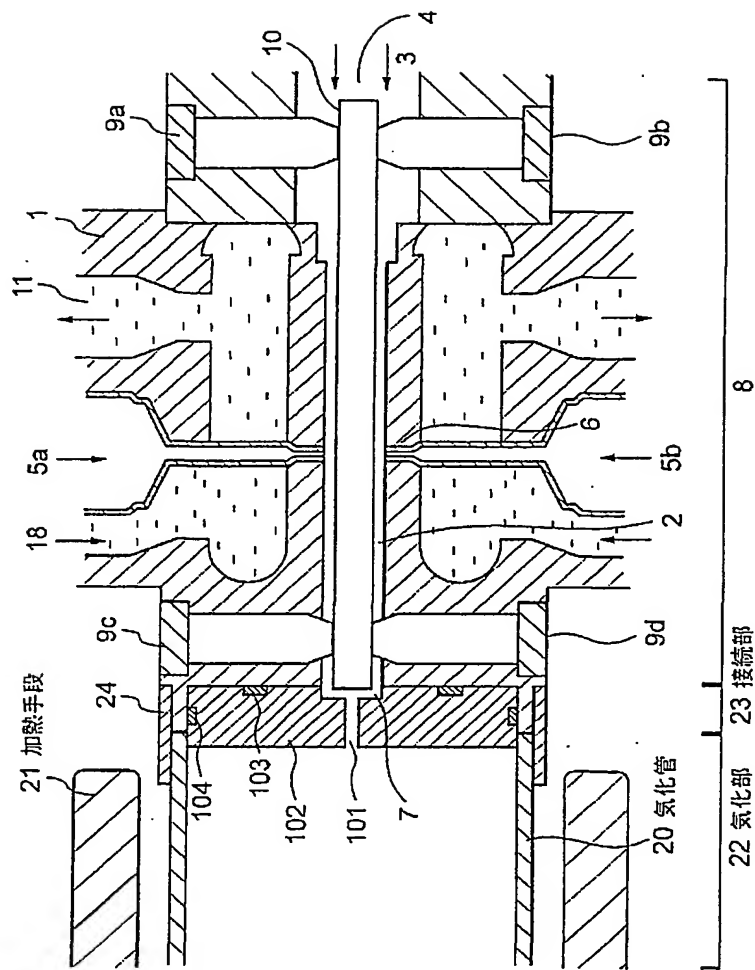
84. 加熱した高温気体（空気、アルゴン等）を用いて、上記シャワーヘッドを一定温度に、均一に加熱することを特徴とする請求項83記載の成膜方法。

85. 前記膜はS B T薄膜であることを特徴とする請求項80ないし84のいずれか1項記載の成膜方法。

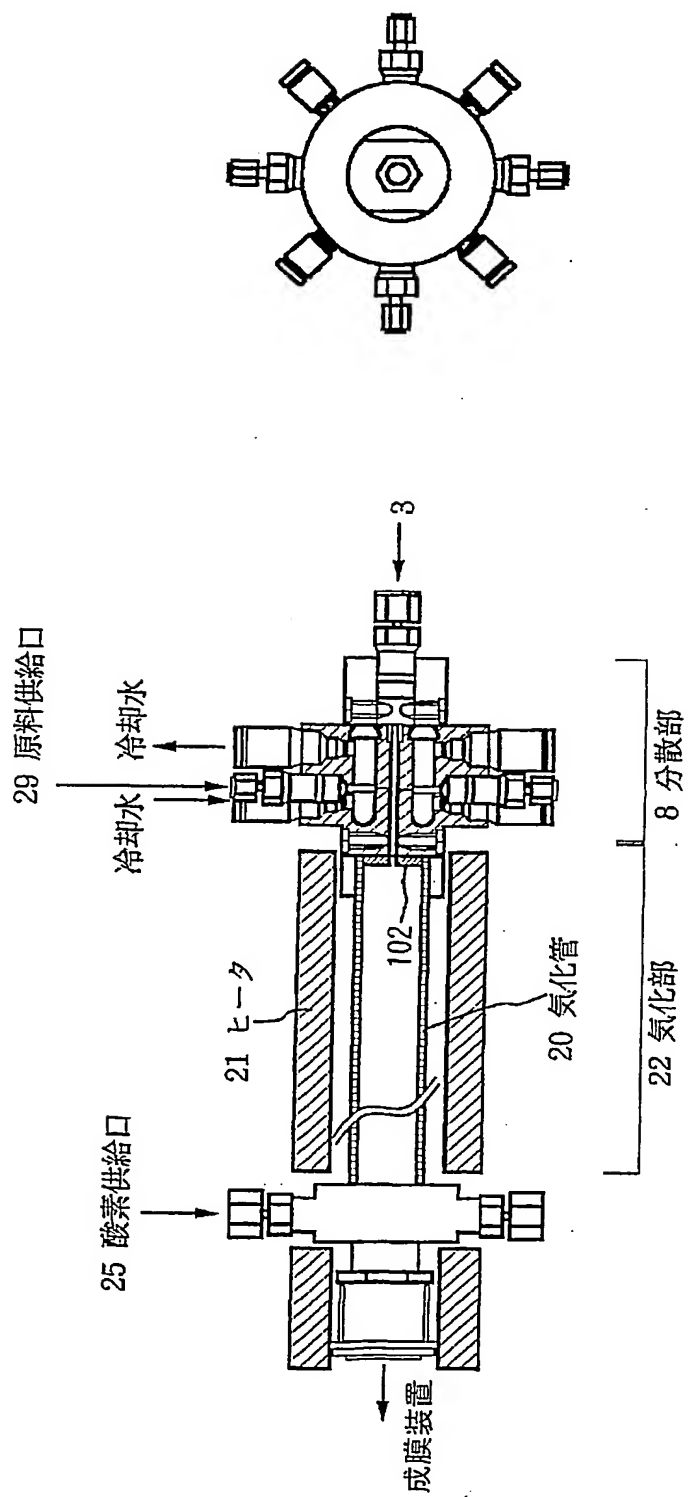
86. シャワーヘッドの温度は、180～250℃に制御することを特徴とする請求項83ないし85のいずれか1項記載の成膜方法。

87. シャワーヘッドの温度は、200～220℃に制御することを特徴とする請求項83ないし86のいずれか1項記載の成膜方法。

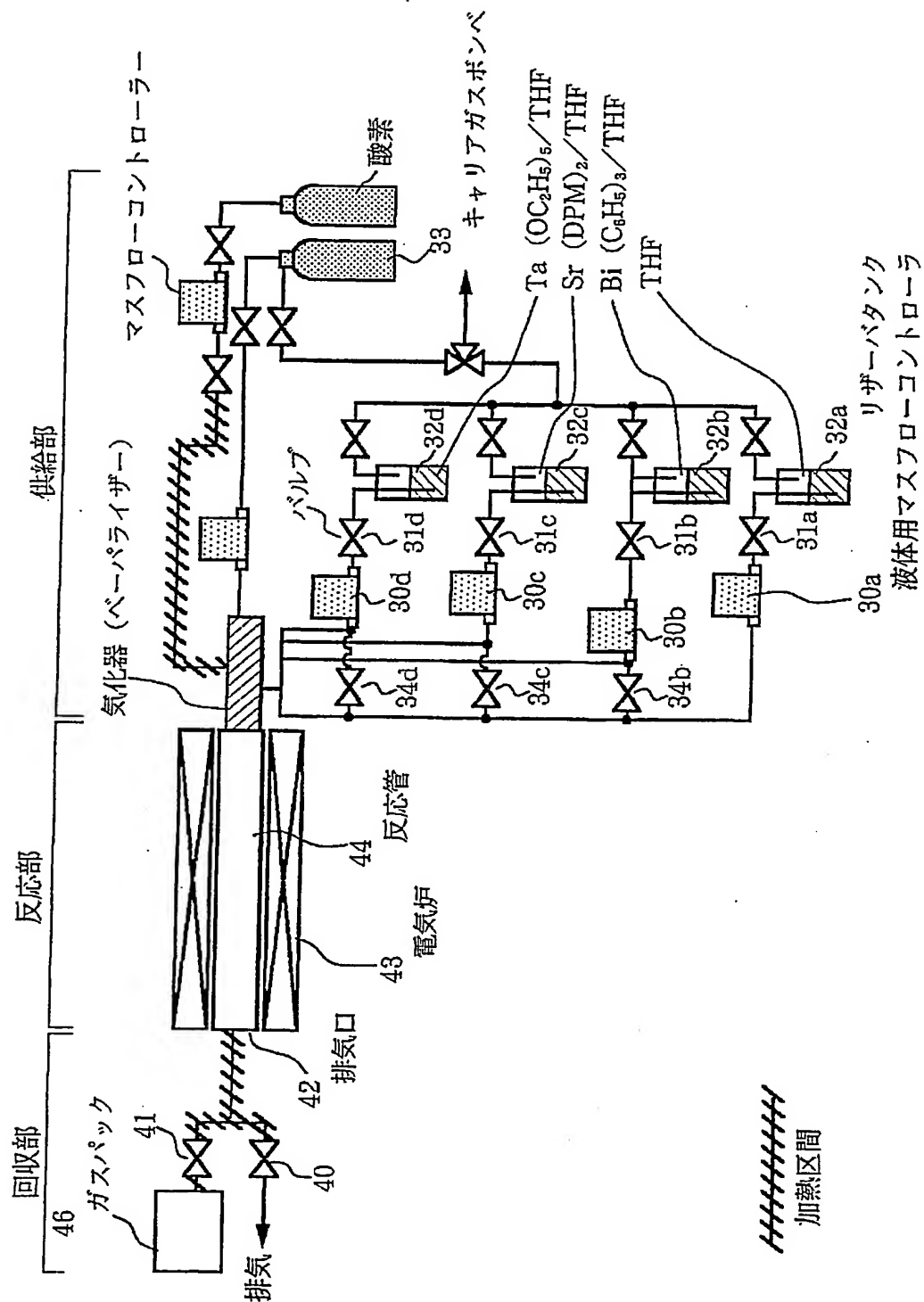
第1図



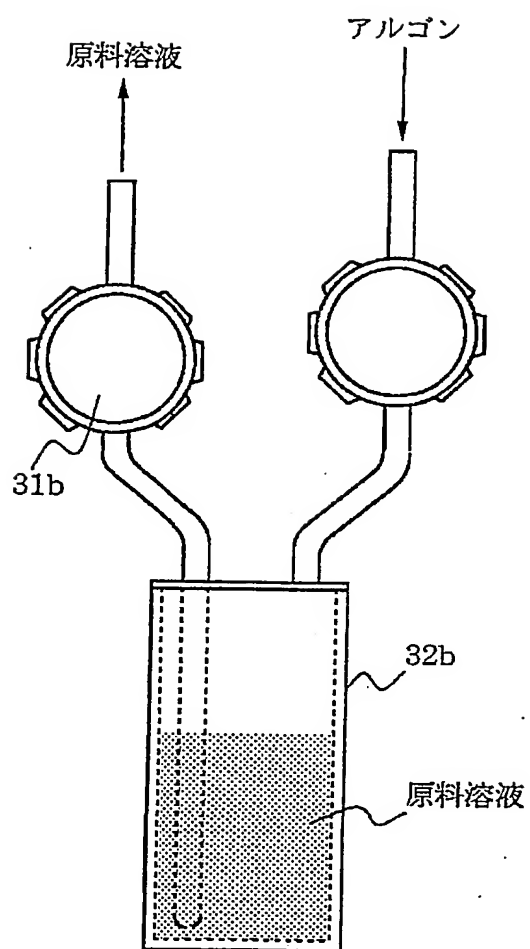
第2図



第3図

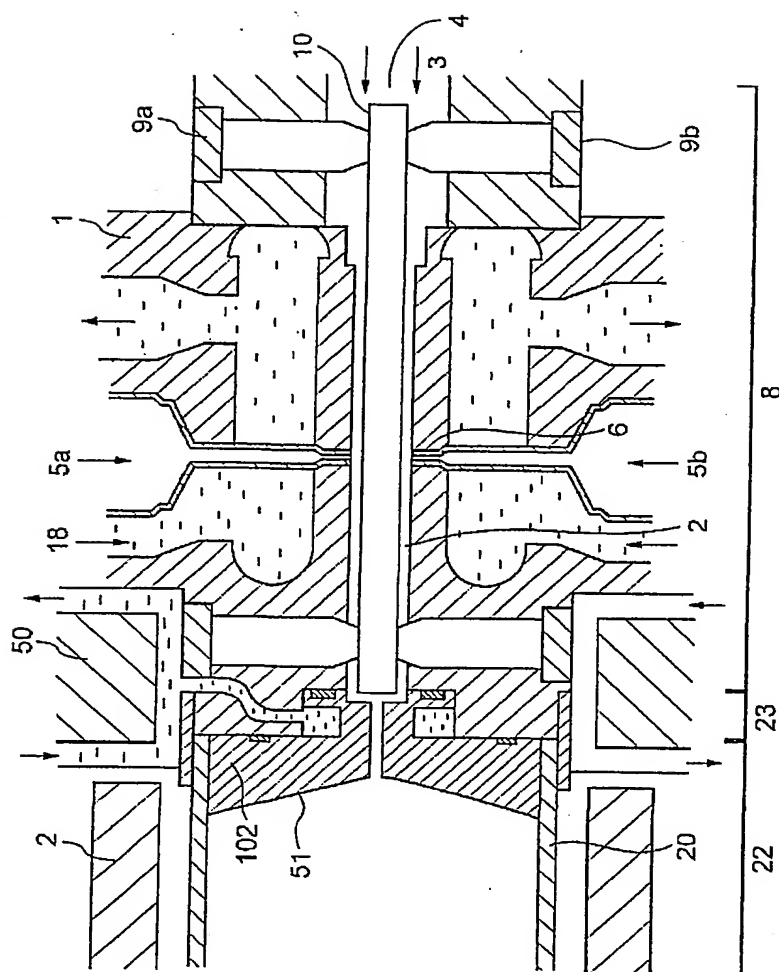


第4図

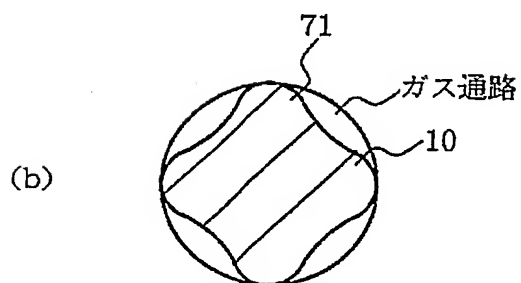
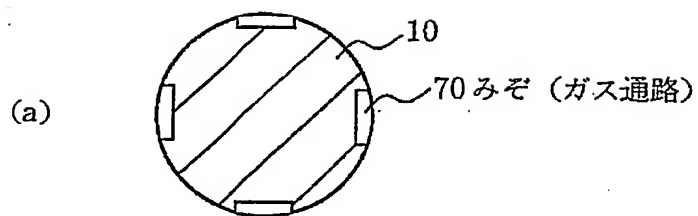


6/23

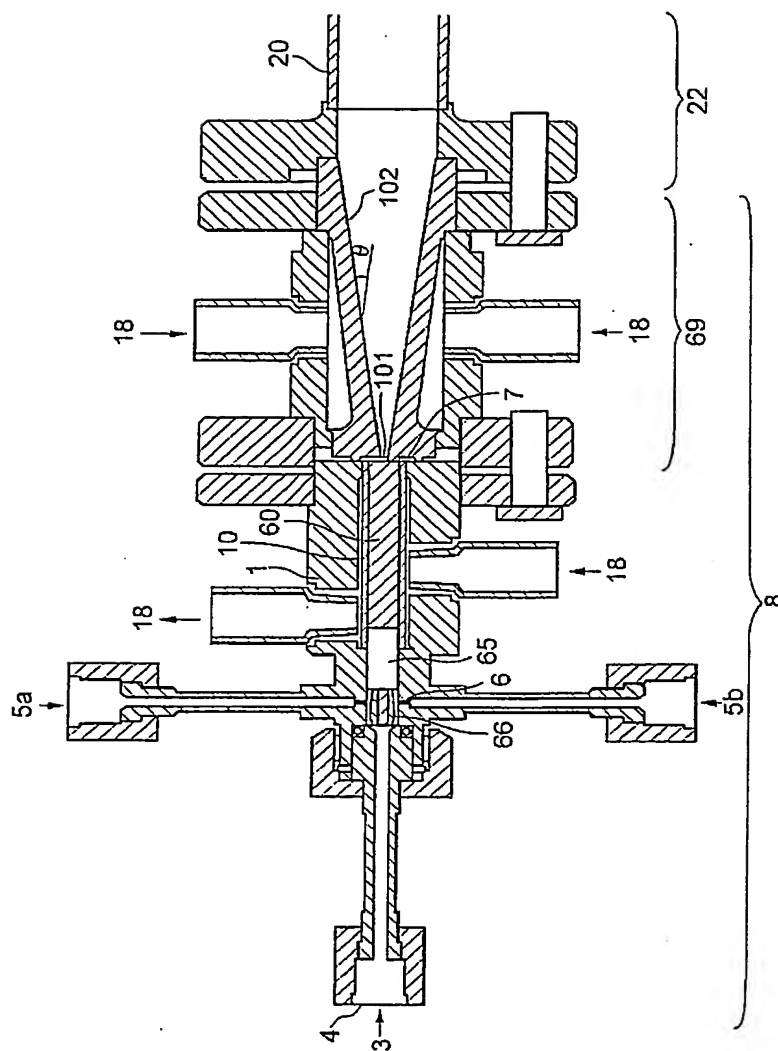
第6図



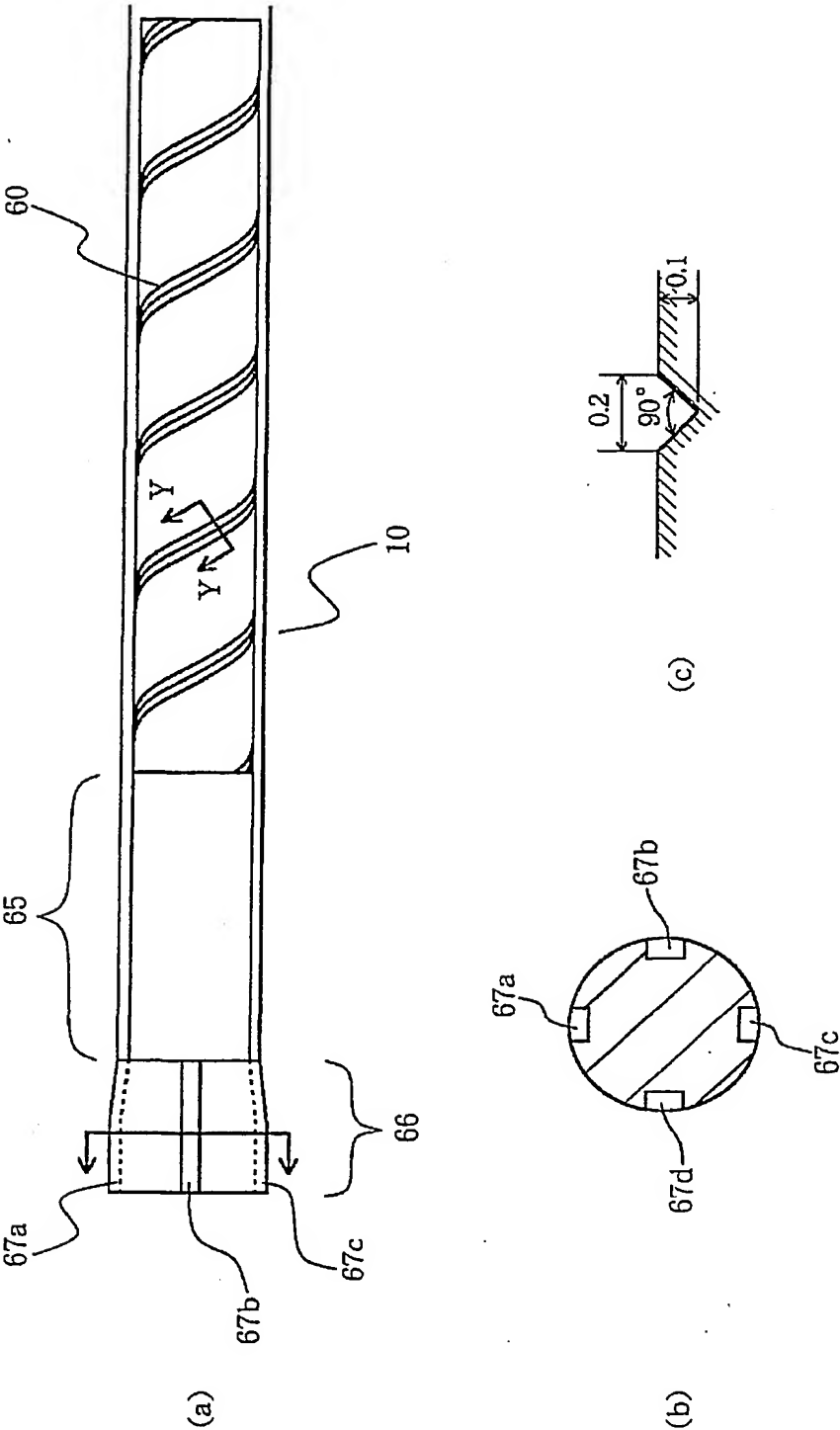
第7図



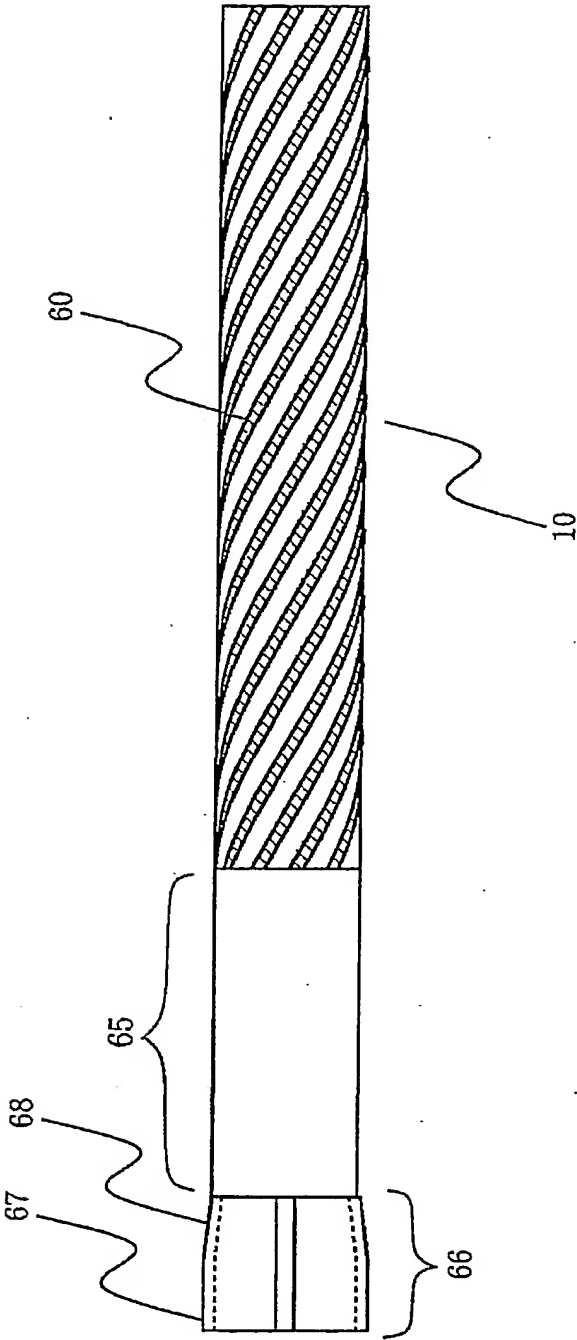
第 8 図



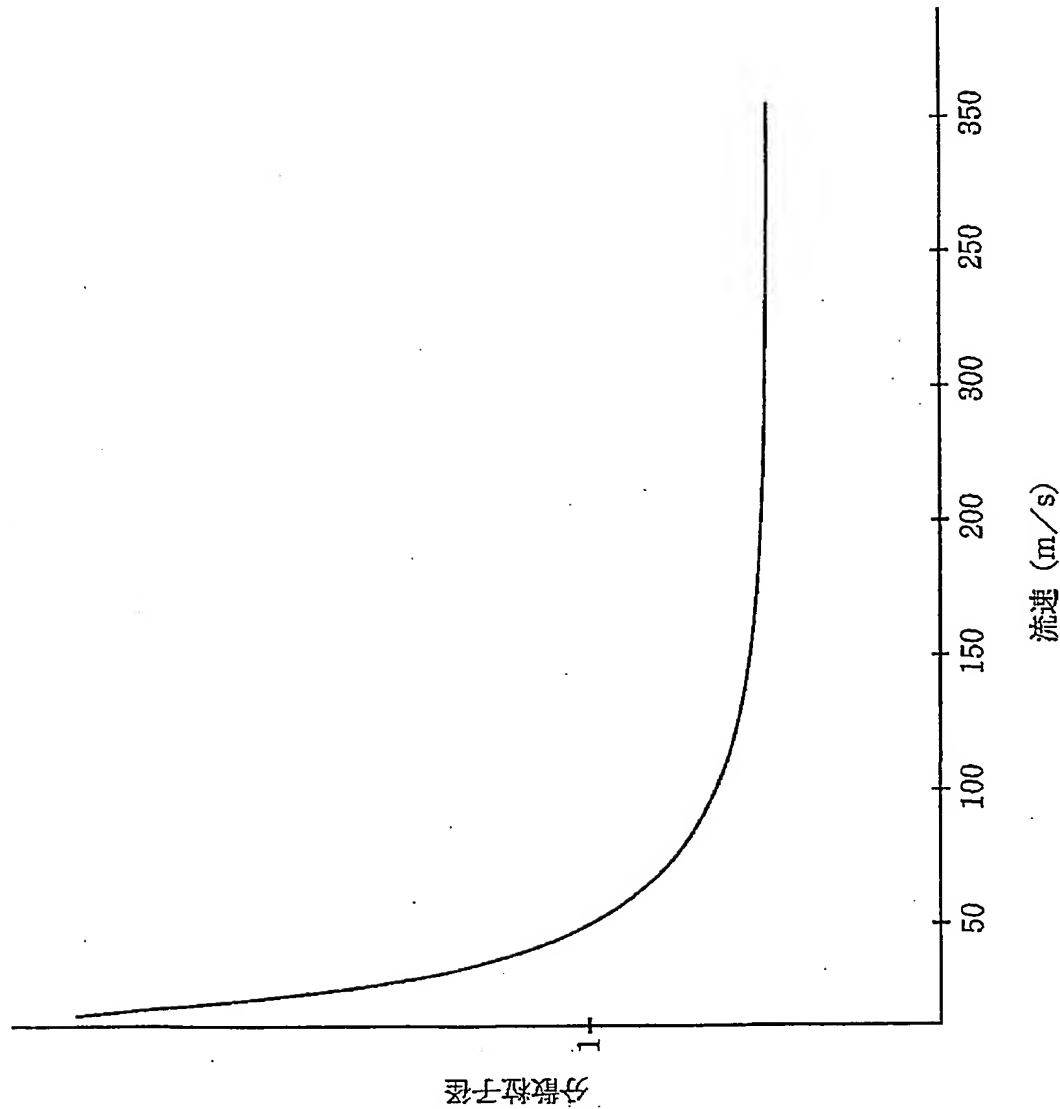
第 9 図



第 1 0 図

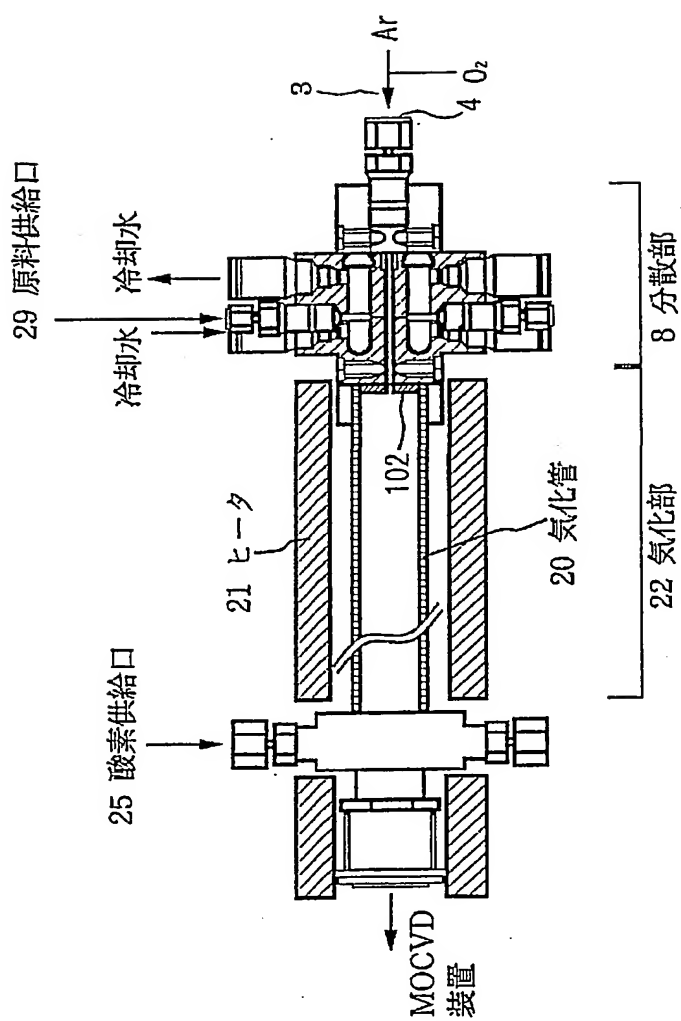


第 1 1 図

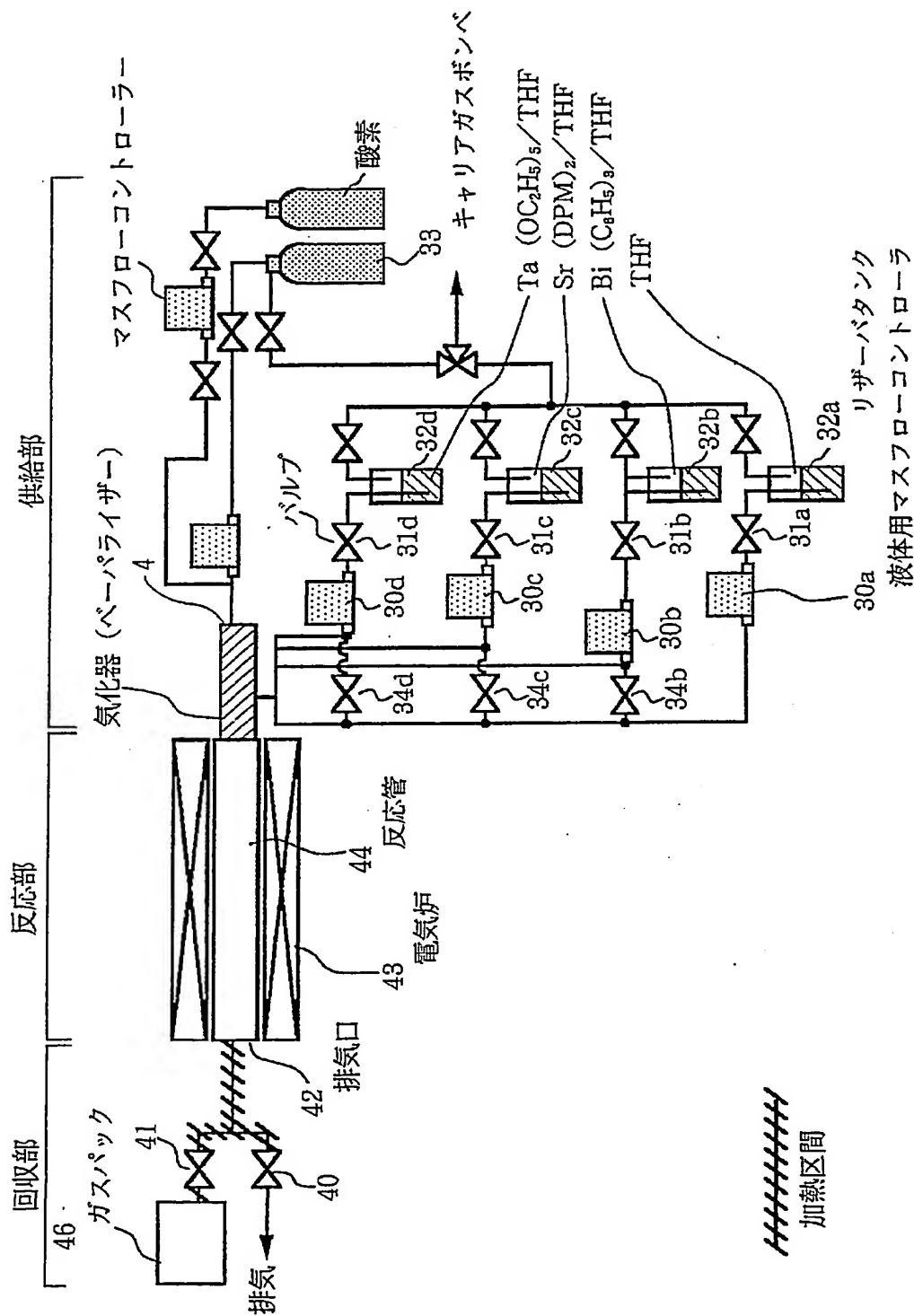


12/23

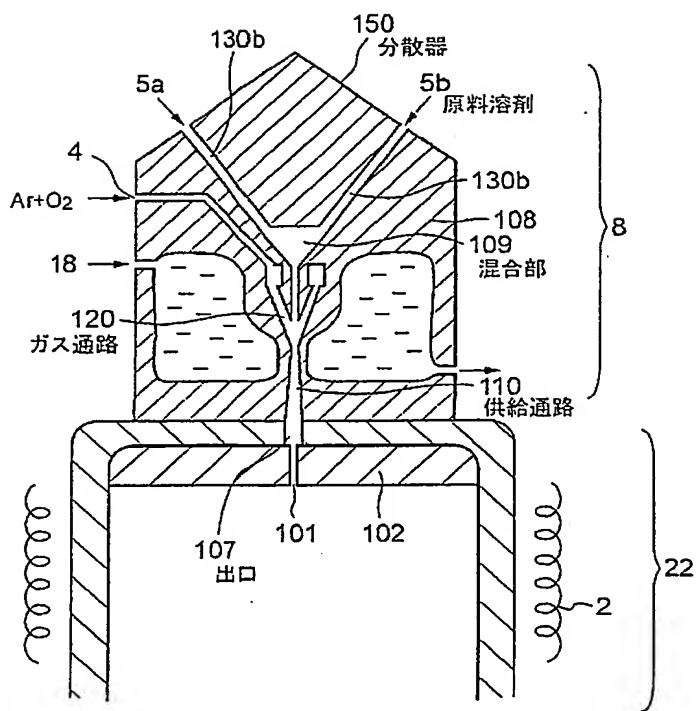
第 1 2 図



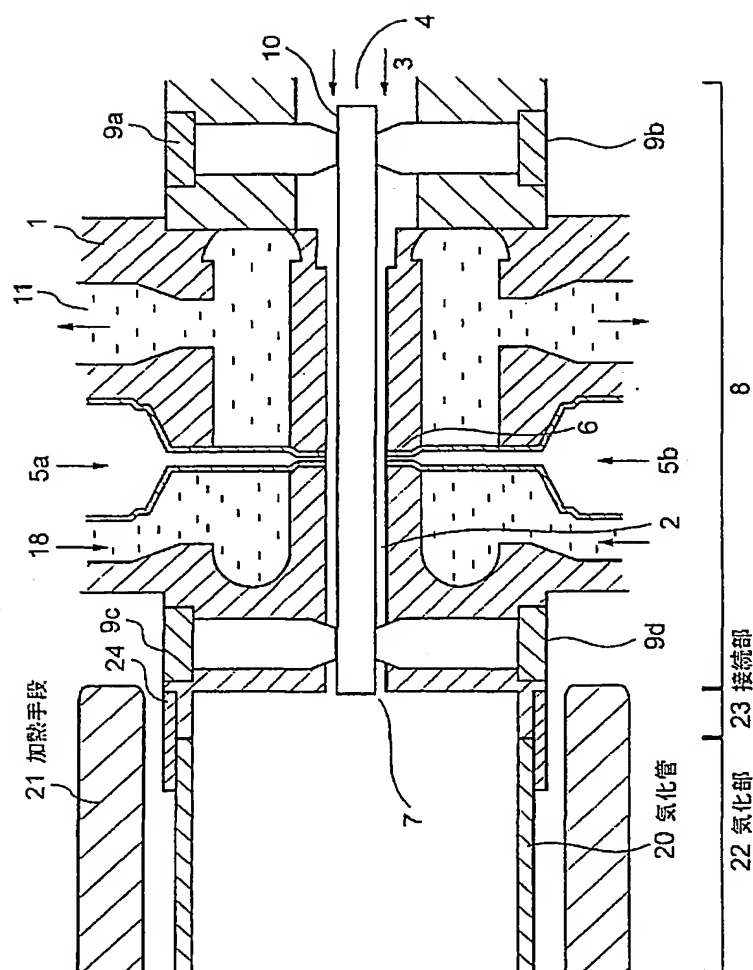
第 1 3 図



第 1 4 図

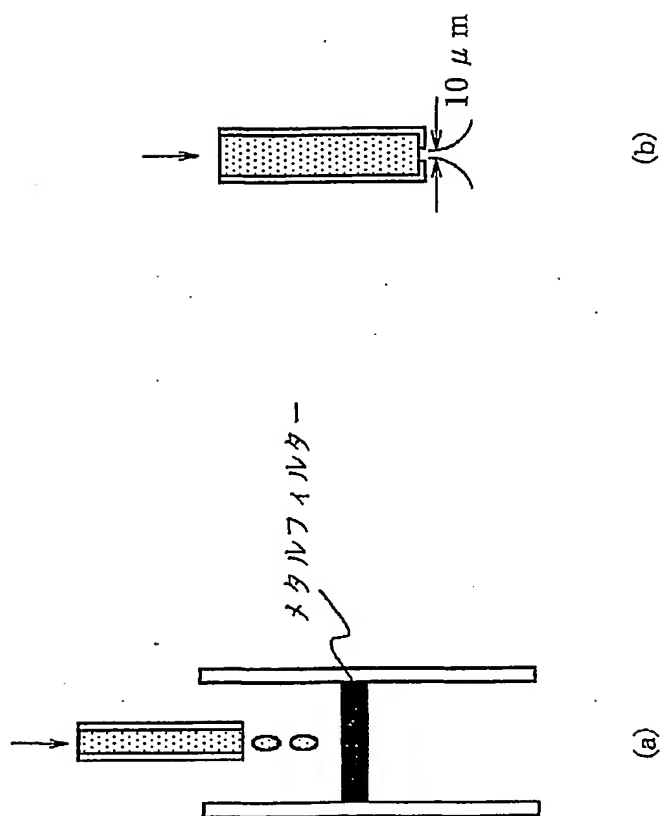


第 1 5 図



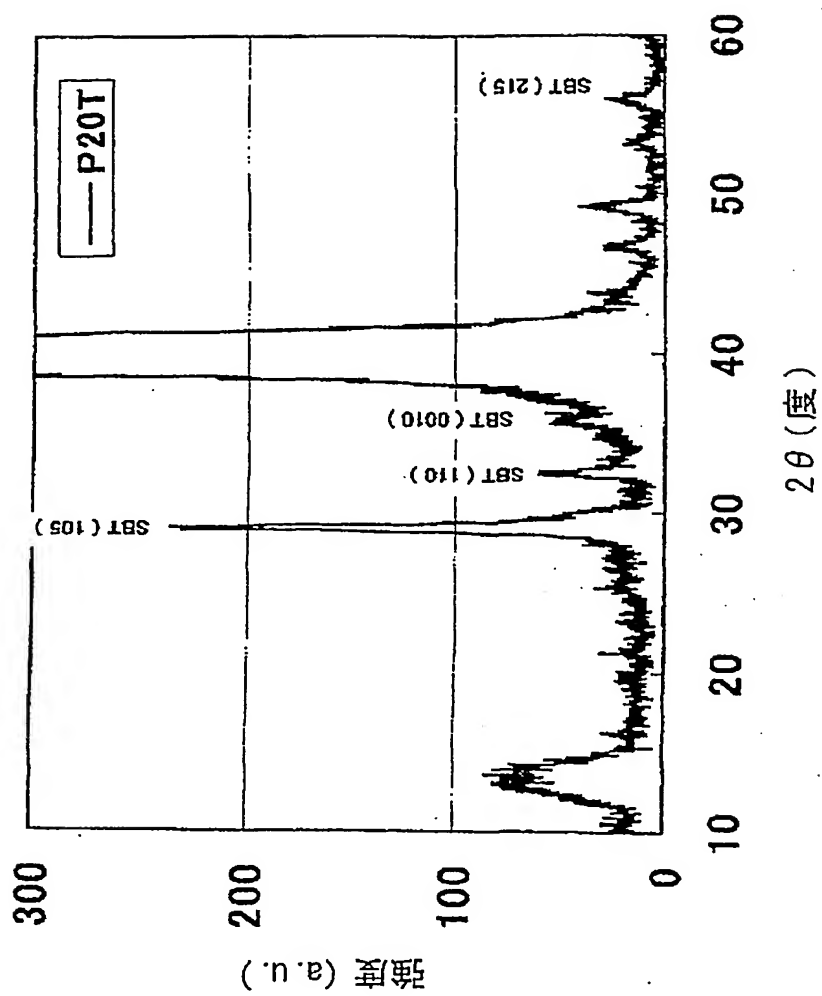
16/23

第 16 図

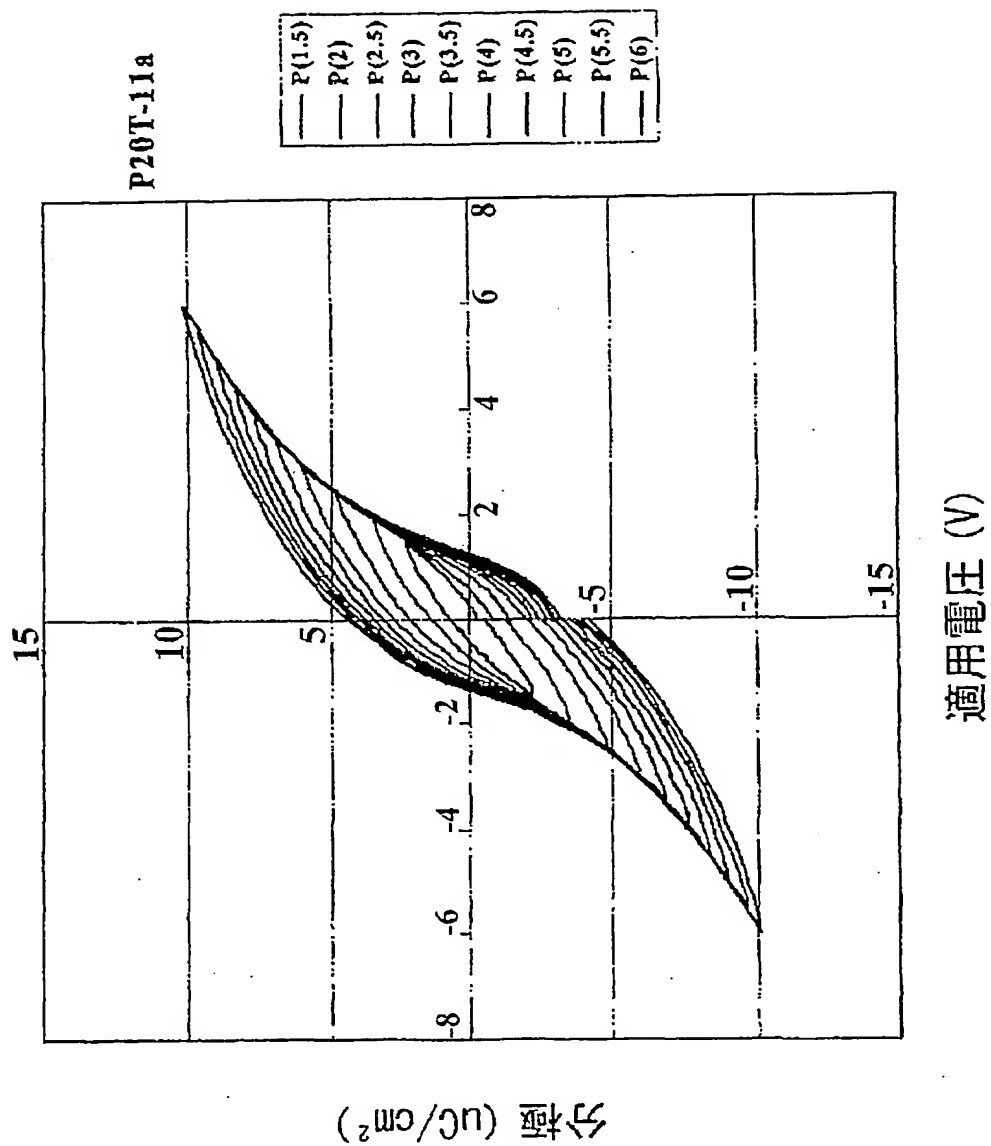


17/23

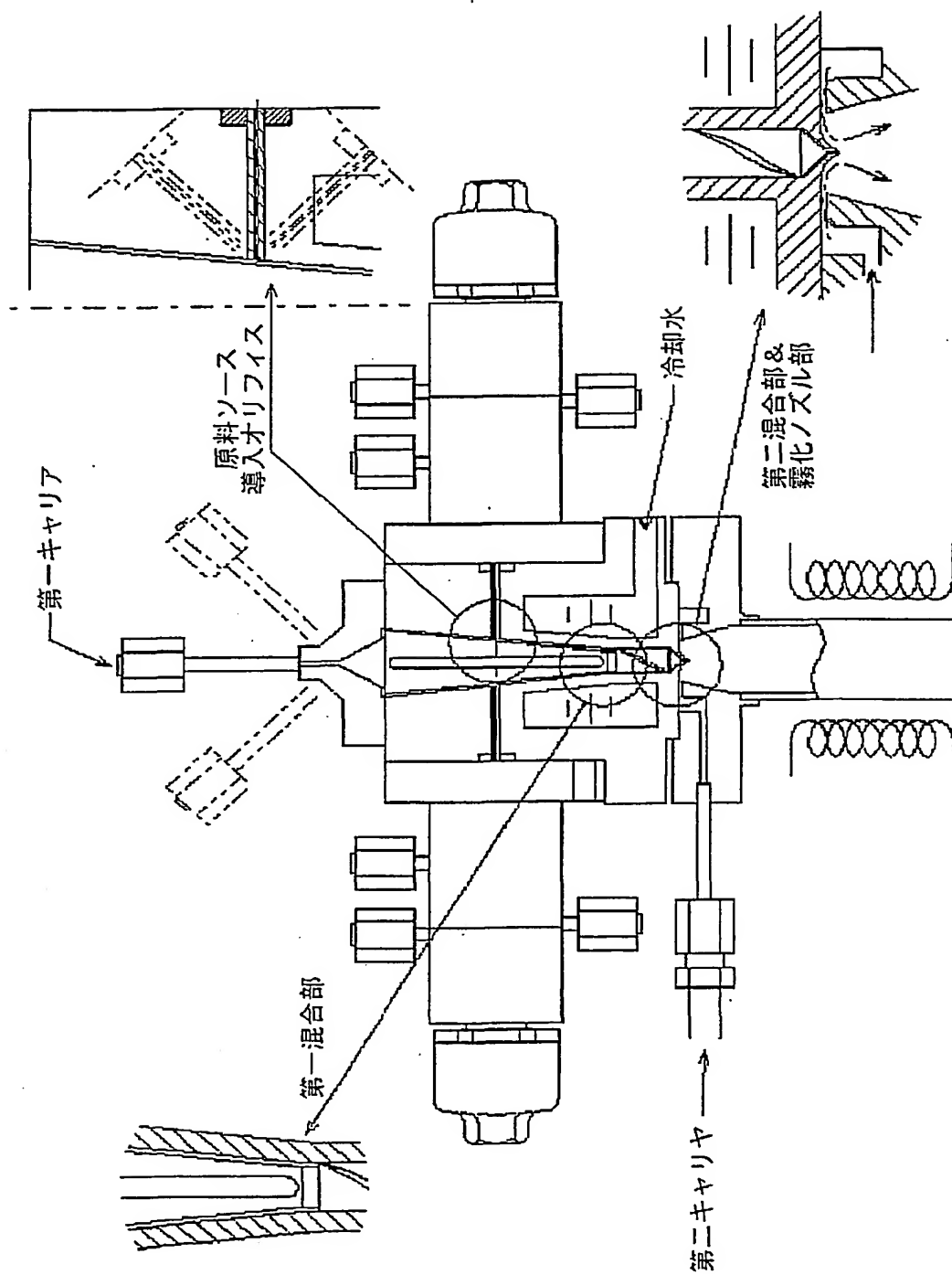
第 1 7 図

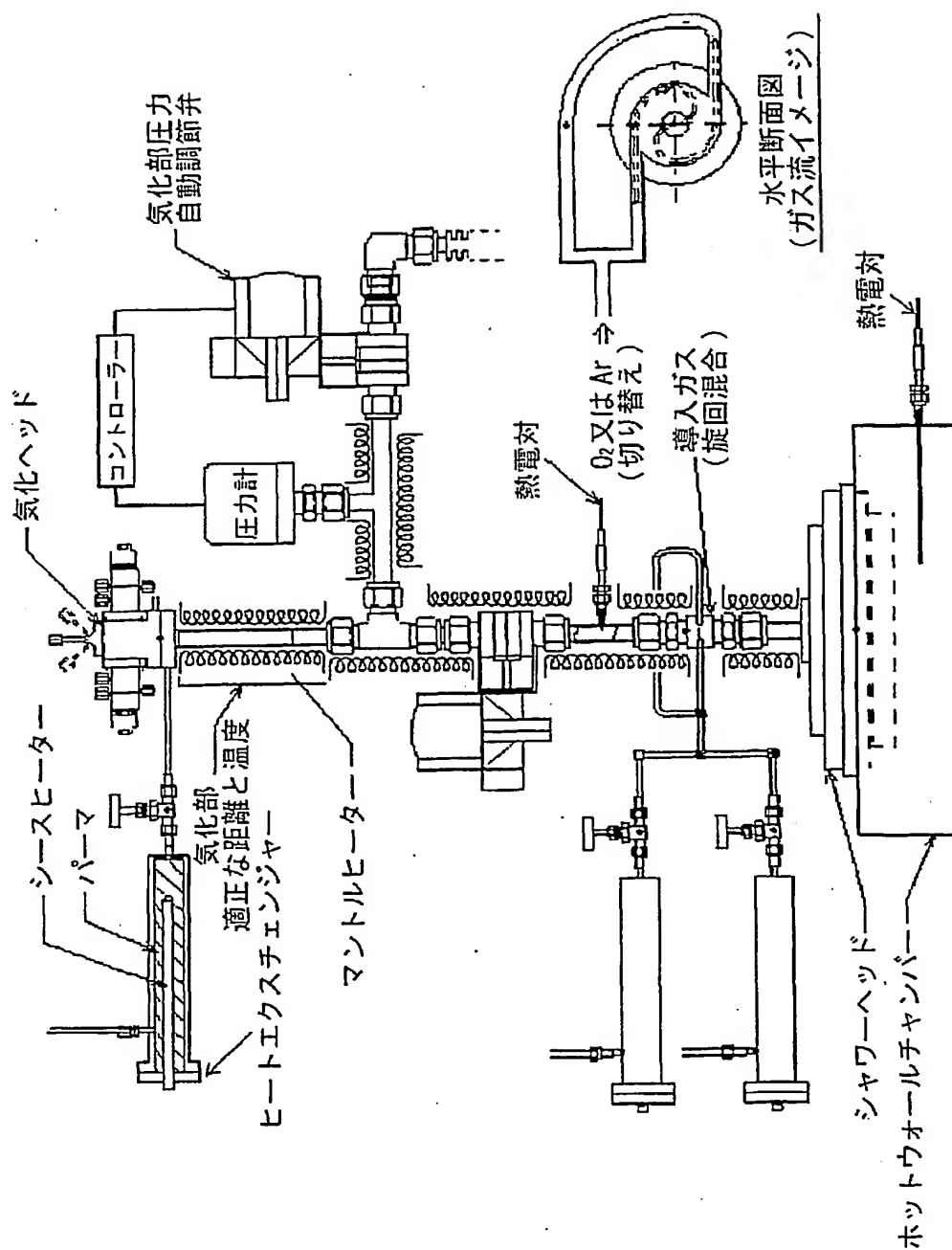


第 18 図

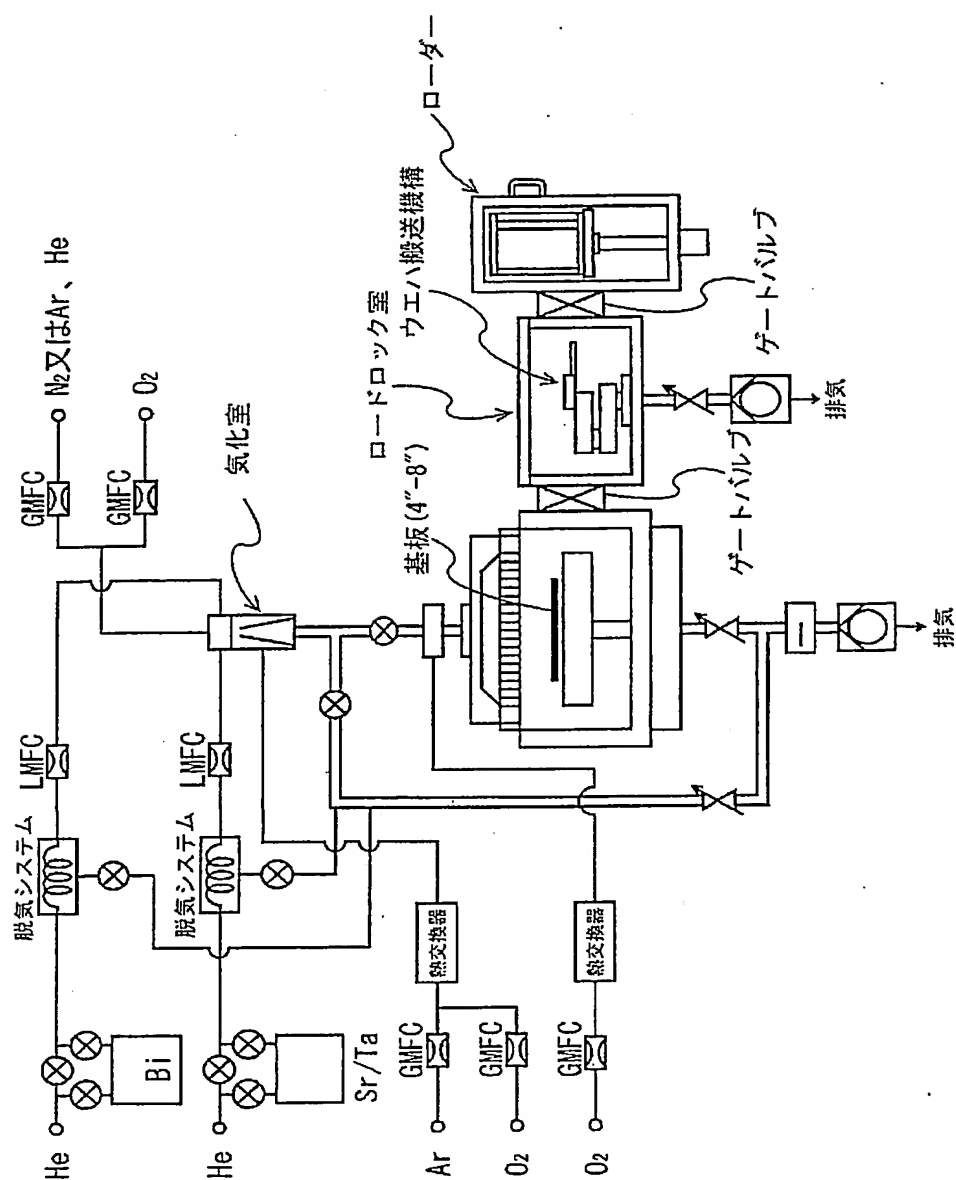


第 19 図

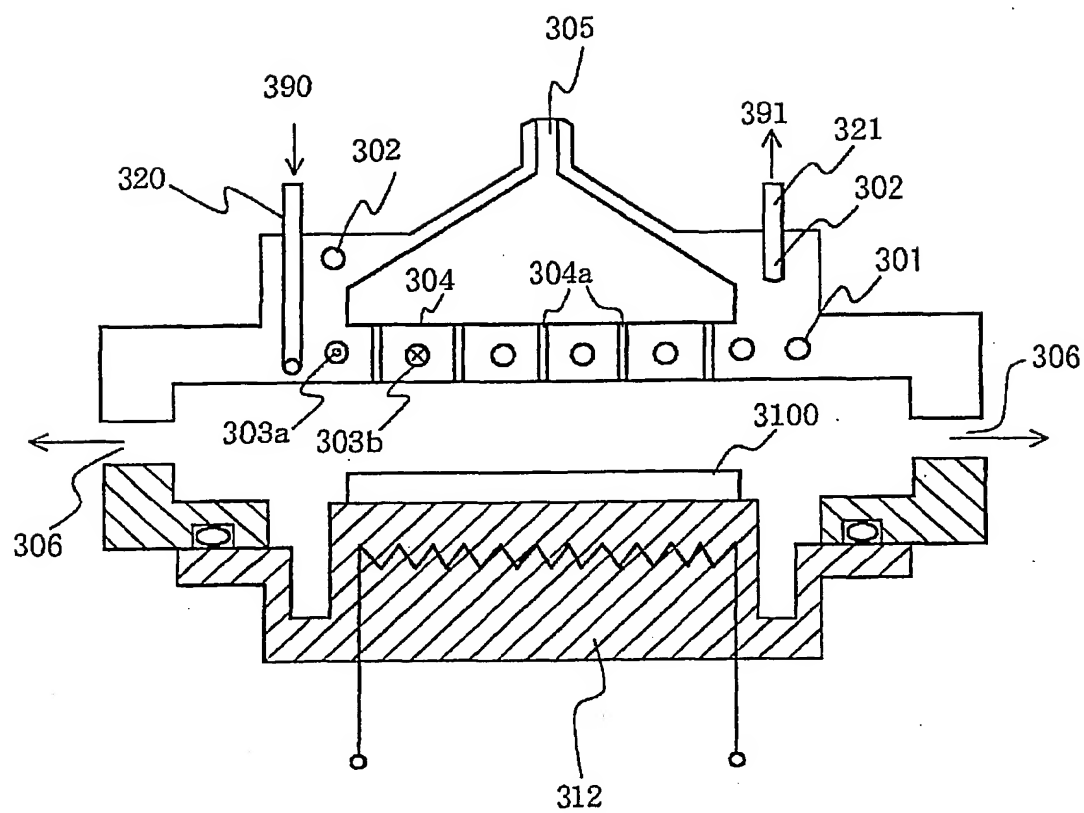




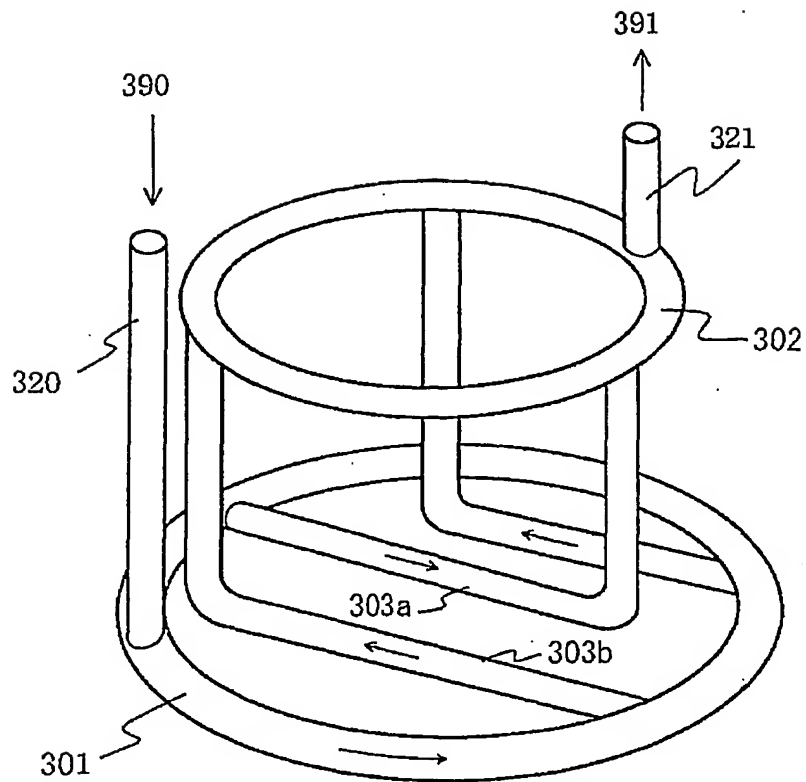
第 2 1 図



第 2 2 図



第 2 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L23/31		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L23/31		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-216150 A (K.K. Watanabe Shoko), 04 August, 2000 (04.08.00), Par. Nos. [0012], [0014], [0041], [0179]; Figs. 2, 5, 8 (Family: none)	1-26 27-87
Y	WO 99/02756 A (Symetrix Corp.), 21 January, 1999 (21.01.99), Fig. 1 & US 5997642 A & EP 998594 A & CN 1263569 A & JP 2001-509641 A Page 25, lines 4 to 5 & KR 2001021904 A	27-87
Y	JP 7-054151 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Page 3, right column, lines 21 to 29 (Family: none)	27-87
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 10 April, 2002 (10.04.02)		Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-180017 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 21 October, 1983 (21.10.83), Claim 3 (Family: none)	27-87

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L23/31

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L23/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2002

日本国実用新案登録公報 1996-2002

日本国登録実用新案公報 1994-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X <u>Y</u>	JP 2000-216150 A (株式会社渡邊商行)、2000.08.04、【0012】、【0014】、【0041】、【0179】、図2、図5、図8 (ファミリーなし)	1-26 <u>27-87</u>
Y	WO 99/02756 A (SYMETRIX CORPORATION) 1999.01.21, FIG. 1&US 5997642 A&EP 998594 A&CN 1263569 A&JP 2001-509641 A、第25頁第4-5行&KR 2001021904 A	27-87
Y	JP 7-054151 A (松下電器産業株式会社)、1995.02.28、第3頁右欄第21-29行 (ファミリーなし)	27-87

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.04.02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一



4 R

8617

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 58-180017 A(工業技術院長), 1983. 10. 21、特許請求の範囲第 3 項 (ファミリーなし)	2 7 - 8 7